

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.

## МЕХАНІЗМ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-ВУГЛЕВОДНІВ

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

Недостатня інформація щодо механізму каталітичних реакцій обумовлює виникнення значних труднощів при розробці високоселективних і ефективних каталізаторів парціального окиснення n-алканів.

Каталітична активність речовин щодо процесів глибокого окиснення визначається, головним чином, енергією зв'язку кисень-каталізатор ( $q_s$ ) [1, 2]. При цьому залежність питомої каталітичної активності  $\lg W$  від  $q_s$  має вигляд кривої, яка проходить через максимум. Ці закономірності були виведені для процесів глибокого окиснення парафінів, ароматичних сполук та інших речовин на простих оксидних каталізаторах. Однак для реакцій м'якого окиснення вуглеводнів метанового ряду наявність такої інформації досить обмежена.

Тому метою даної роботи було дослідити взаємозв'язок між каталітичними властивостями кислотних каталізаторів і енергією зв'язку кисень – каталізатор та встановити механізм реакцій парціального окиснення метану та етану на каталізаторах різної природи.

### Експериментальна частина

Складні оксидні каталізатори: алюмосилікати типу  $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$  з різним вмістом оксиду алюмінію та фосфати типу  $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$ , на основі перехідних d-металів, синтезували згідно розроблених методик [3-5]. За допомогою сучасних методів аналізу: РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів вивчали склад та фізико-хімічні параметри каталізаторів [6-15]. При цьому вимірювали величини питомої поверхні і кислотності зразків при різних температурних режимах.

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 (ммоль/м<sup>2</sup>) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

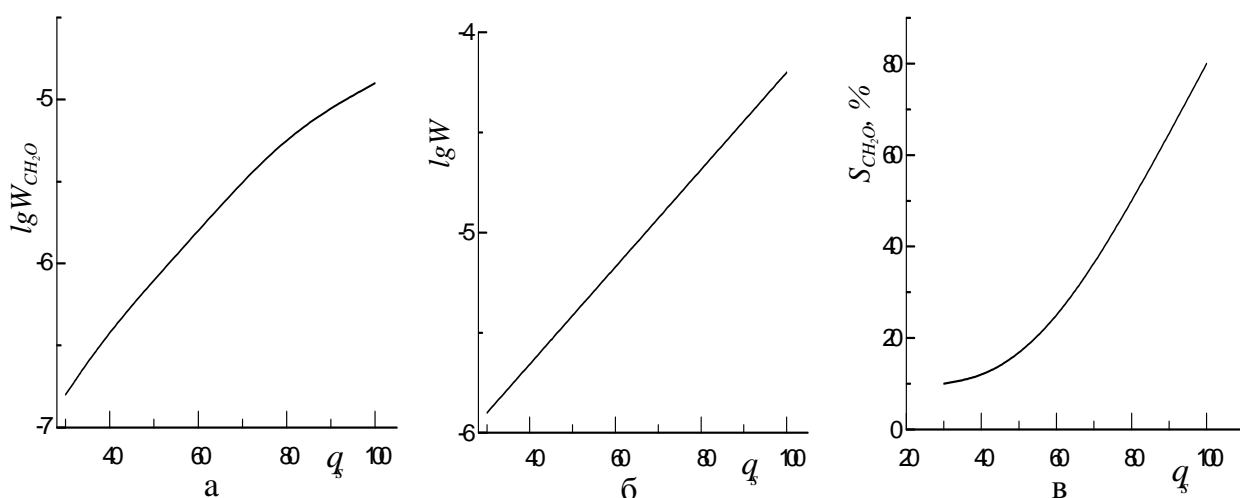
Каталітичні властивості чистих металів, простих оксидів, синтезованих складних оксидних систем: алюмосилікатів та фосфатів вивчали в реакціях парціального окиснення метану та етану на проточній установці в кварцевому реакторі, доповненому гартуючим пристроєм в стаціонарних та нестаціонарних умовах каталізу [3]. 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 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-вуглеводнів досліджували в інтервалі T=393-973 К, час контактування змінювали в межах 0,3-31,1 с. При цьому склад вихідних газових сумішей становив: [CH<sub>4</sub>] : [O<sub>2</sub>] = 2 : 1 та [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] : [O<sub>2</sub>] = 1 : 1.

### Результати дослідження та їх обговорення

Одержані експериментальні дані щодо встановлення кінетичних закономірностей окиснення метану та етану на гетерогенних каталізаторах, що належать до різних класів сполук засвідчили, що на чистих металах і простих оксидних каталізаторах процеси окиснення метану та етану протікають з великими швидкостями і продуктами їх перетворення в стаціонарних умовах каталізу є продукти глибокого окиснення: оксиди

вуглецю ( $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ) та вода. Невеликі кількості формальдегіду, які фіксуються в продуктах перетворення на даних катализаторах не пов'язані з основним механізмом реакції і утворюються на стінках реакційних посудин (кварці, склі), а також в об'ємі. І тільки на твердих кислотних катализаторах типу алюмосилікатів та на фосфатах деяких перехідних d-металів спостерігається одержання високих виходів цінних кисневмісних продуктів, наприклад, формальдегіду з метану, що узгоджується з [3, 17].

Для встановлення відповідних кореляцій використовували кінетичні дані окиснення метану та етану на синтезованих катализаторах типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$  і  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , одержані при атмосферному тиску. Розрахунок теплоти адсорбції кисню з поверхнею катализатора  $q_s$  здійснювали на основі ізотерм адсорбції кисню, виміряних на мікрокаталітичній установці. Одержані кореляції, зокрема, для метану приведені на рис. 1.



**Рис. 1.** Залежності швидкості м'якого окиснення (а), загальної швидкості окиснення (б) метану та селективності щодо продуктів м'якого окиснення метану (в) від енергії зв'язку поверхневого кисню  $q_s$  (ккал / моль)

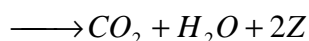
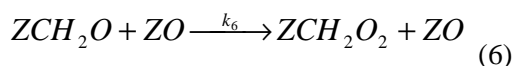
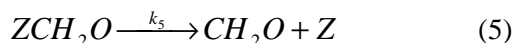
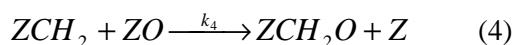
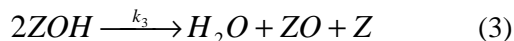
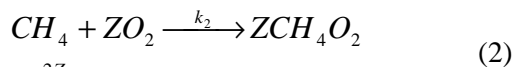
Приведені графічні залежності свідчать, що як швидкість парціального окиснення метану, так і загальна швидкість даного каталітичного процесу, а також селективність по формальдегіду симбатно зростають по мірі підвищення енергії зв'язку поверхневого кисню ( $q_s$ ) на досліджених зразках. Такий хід кривих швидкості м'якого окиснення метану і його загальної швидкості від  $q_s$  не узгоджується з механізмом реакції, запропонованим для простих оксидних катализаторів [2], де спостерігається протилежний характер зміни даних величин по відношенню до величини енергії зв'язку поверхневого кисню. Це може бути пояснено відмінністю в механізмах протікання реакції

окиснення метану на простих оксидних катализаторах і складних кислотних системах. Зокрема, на синтезованих кислотних катализаторах при температурах, близьких до температури каталізу, адсорбція метану не відбувається, при цьому кисень адсорбується лише в незначних кількостях. Порівняння швидкості каталітичного процесу та швидкості відновлення поверхні катализаторів (табл. 1) свідчить, що перша швидкість завжди значно більша, порівняно з другою на 2-3 порядки. Склад продуктів окиснення метану (формальдегід і оксид вуглецю) відрізняється від продуктів відновлення (формальдегід).

**Таблиця 1.** Порівняльні дані швидкостей окиснення метану та відновлення поверхні алюмосилікатів при 923 К в залежності від номера імпульсу

№ імпульсу	АСК-0		АСК-1	
	швидкість окиснення $W=10^6$ моль/м <sup>2</sup> ·год	швидкість відновлення $W=10^6$ моль/м <sup>2</sup> ·год	швидкість окиснення $W=10^6$ моль/м <sup>2</sup> ·год	швидкість відновлення $W=10^6$ моль/м <sup>2</sup> ·год
1	1,99	0,04	2,56	0,06
2	1,94	0,04	2,54	0,06
3	1,09	0,03	2,50	0,05
4	0,65	0,02	1,80	0,04
5	0,65	0,02	1,70	0,04
...	...	...	...	...
10	0,60	0,02	1,60	0,04

Очевидно, процес окиснення  $CH_4$  не відбувається за простою стадійною схемою поперемінного окиснення – відновлення каталізатора. При цьому встановлено, що на всіх кислотних каталізаторах порядок реакції по кисню і метану близький до одиниці. Одержані закономірності можуть бути пояснені наступним механізмом реакції:



де  $Z$  – активний центр каталізатору.

Енергія зв'язку кисню в комплексі  $ZO_2$  дуже слаба (ймовірно, це адсорбований кисень у вигляді  $O_2^-$ ). При цьому рівновага (1) зміщена вліво, внаслідок чого заповнення поверхні киснем незначне,  $\Theta_{ZO_2} \approx 0$  і  $[ZO_2] = b \times P_{O_2}$ . На це вказує перший порядок по кисню. В той же час взаємодія даного проміжкового комплексу з метаном згідно рівняння (2) призводить до утворення більш міцних поверхневих сполук:  $ZCH_2$  і  $ZOH$ . Це пояснює той факт, що швидкість м'якого окиснення і загальна швидкість процесу зростають по мірі збільшення величини  $q_s$ . Лімітуючою стадією всього процесу буде стадія (2):

$$W = W_2 = k_2 \cdot P_{CH_4} \cdot \Theta_{ZO_2} = k_2 \cdot P_{CH_4} \cdot P_{O_2}$$

Селективність по формальдегиду:

$$S_{CH_2O} = \frac{W_5}{W_5 + W_6},$$

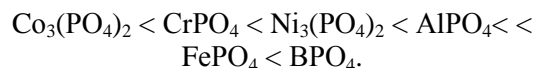
$$W_5 = k_5 \cdot \Theta_{CH_2O},$$

$$W_6 = k_6 \cdot \Theta_{CH_2O} \cdot \Theta_{ZO},$$

$$\text{звідки } S_{CH_2O} = \frac{k_5}{k_5 + k_6 \cdot \Theta_{ZO}}.$$

Тут під  $ZO$  слід розуміти зв'язок кисню з катіоном в кислотних каталізаторах:  $Si-O$ ,  $Al-O$ ,  $P-O$ ,  $B-O$  і т.д., до складу яких зазвичай входять два катіони. Зміцнення зв'язку сприяє підвищенню кислотних властивостей каталізаторів.

На основі аналізу одержаних даних на синтезованих фосфатних каталізаторах, нами встановлена важлива закономірність: швидкість м'якого окиснення метану симбатно зростає по мірі підвищення електронегативності катіона металу в ряді:



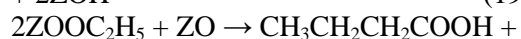
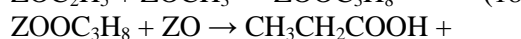
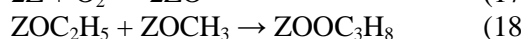
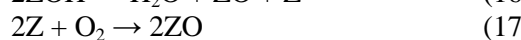
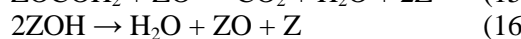
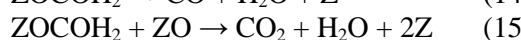
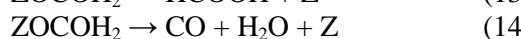
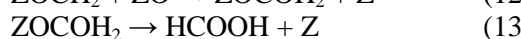
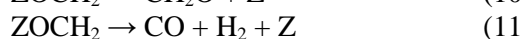
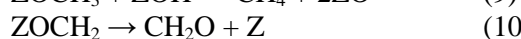
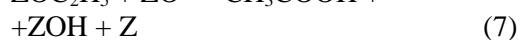
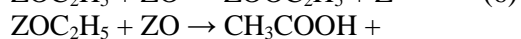
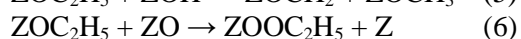
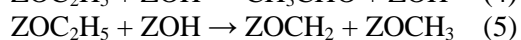
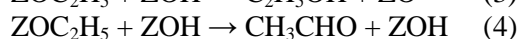
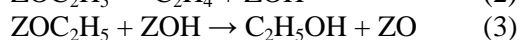
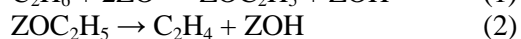
Аналогічна послідовність спостерігається і для сумарної кислотності наведених каталізаторів.

Отже, для синтезованих кислотних каталізаторів енергія зв'язку кисню з катіоном  $ZO$  в реакції парціального окиснення метану визначає питому каталітичну активність і селективність щодо продуктів м'якого окиснення. Чим міцніший цей зв'язок, тим вища каталітична активність і вибірковість процесу.

Водночас кислотні центри типу  $ZO$  і  $ZOH$  на поверхні кислотних катализаторів були зафіксовані у вигляді смуг поглинання в області  $3617\text{ см}^{-1}$ ,  $3650\text{ см}^{-1}$  і  $3680\text{ см}^{-1}$  на відповідних ІЧ-спектрах одержаних алюмосилікатів і фосфатів. При цьому інтенсивність даних смуг вища у більш активних катализаторів і, навпаки, на поверхні отруєних іонами  $Na^+$  алюмосилікатах ці смуги практично зникають.

При парціальному ж окисненні етану, в залежності від складу синтезованих складних оксидних катализаторів, крім газоподібних продуктів:  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  та  $CO_2$ , в якості конденсованих кисневмісних продуктів спостерігається утворення  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$  та  $H_2O$ .

Враховуючи склад одержаних продуктів, які утворюються при хімічному перетворенні етану на досліджених катализаторах, можна запропонувати наступну схему:



де  $Z$ ,  $ZO$ ,  $ZOH$  – активні центри на поверхні катализатора,

$ZOC_2H_5$ ,  $ZOCH_3$ ,  $ZOCH_2$  – поверхневі комплекси.

Таким чином, при високотемпературному окисненні *n*-алканів лімітуючою стадією є саме взаємодія вуглеводню з

катализатором з розривом C–H–зв'язку. Хоча в цій стадії не відбувається відрив кисню, швидкість процесу може визначатися міцністю енергії зв'язку кисню на поверхні катализатора: чим більш реакційно здатний кисень катализатора, тим менша його енергія зв'язку, тому легше буде здійснюватись атака на зв'язок, що розривається.

В умовах стаціонарного режиму реакції окиснення етану концентрація всіх часток на поверхні, крім  $Z$  і  $ZO$ , дуже мала, тому можна записати, що  $Z + ZO = 1$ . В деяких випадках, коли катализатор містить значну кількість  $Al^{3+}$ , спостерігається утворення продуктів полімеризації фрагмента етану (стадії 18-20).

Тому і для парціального окиснення етану, порівняно з метаном, важливими факторами, які впливають на напрям каталітичного процесу перетворення  $C_2H_6$  в цінні продукти є: склад катализатора, міцність зв'язку поверхневого кисню  $q_s$  і кислотні властивості поверхні, що зв'язані з електронегативністю катіона  $E_f$  в складному оксиді [18-20].

## Висновки

Отже, встановлені закономірності зміни величин швидкості м'якого окиснення, загальної швидкості окиснювального перетворення  $C_1$ - $C_2$ -вуглеводнів та селективності щодо продуктів м'якого окиснення вуглеводню від енергії зв'язку поверхневого кисню  $q_s$ .

Симбатне зростання селективності досліджених катализаторів щодо продуктів м'якого окиснення *n*-алканів по мірі збільшення величини  $q_s$  обумовлене процесами пригнічення реакцій доокиснення цільових продуктів високими значеннями  $q_s$ .

Таким чином встановлені механізми гетерогенного перетворення метану та етану й одержані кореляції між питомою каталітичною активністю, селективністю і енергією зв'язку кисень-катализатор для кислотних катализаторів дають змогу більш раціонально проводити підбір високоселективних і ефективних катализаторів даної групи речовин для процесу парціального окиснення *n*-алканів.

**Список використаних джерел**

1. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов. – М.: Мир, 1972. – 50 с.
2. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наукова думка, 1977. – 173 с.
3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах / Автореф. дис. ... канд.хім.наук: 02.00.04. – Ужгород, 1996. – 19 с.
4. 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.
5. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology. – 1999. – Vol. 17, № 5 – P. 403-406.
6. 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.
7. Дилер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. - Т. 2. – 362 с.
8. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 247 с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Уманского Я. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 860 с.
10. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
11. 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.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1982. – 160 с.
13. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
14. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 287 с.
15. 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.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М. Мир, 1985. – С. 215-217.
17. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications». – Lublin, Poland. – September 1-3, 1999. – P. 57.
18. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> вуглеводнів // Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 1997. – Вип.2. – С. 81-86.
19. Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Гомонай В.І., Чернявська Т.В., Баренблат І.О. Одержання складної оксидної системи xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та дослідження її деяких фізико-хімічних властивостей // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2010. – Вип. 23 – С. 64-68.
20. Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Гомонай В.І., Баренблат І.О., Чернявська Т.В. Вплив кислотності на каталітичні властивості складної оксидної системи xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2010. – Вип. 23. – С.162-166.

Стаття надійшла до редакції: 10.10.2013

**CATALYTIC OXIDATION MECHANISM C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-HYDROCARBONS**

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

Investigated the relationship between the catalytic properties of acid catalysts and the binding energy of oxygen - catalyst. The mechanism of reaction of partial oxidation of methane and ethane on catalysts of different nature.