

1
1
b

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ИЗБИРАТЕЛЬНО- ГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Борко В.А., Гомонай В.И.

В настоящее время разрабатываются различные пути синтеза мономеров на основе одноуглеродных молекул. Среди них значительный интерес представляет реакция прямого окисления метана в формальдегид. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что при гетерогенном каталитическом окислении метана в проточной

системе селективность лучших катализаторов не превышает 40% при конверсии 5-8% [1].

Целью настоящей работы является разработка критериев прогнозирования и поиск путей повышения селективности катализаторов окисления метана в формальдегид.

Ранее в работе [2] было установлено, что избирательность действия катализаторов окисления метана в формальдегид молекулярным кислородом зависит в основном от кислотных свойств поверхности: эффективный катализатор следует искать среди веществ, сочетающих в себе высокую кислотность поверхности с умеренной прочностью связи кислород-катализатор, чтобы достичь высокой селективности по формальдегиду при сохранении возможно большей активности. Приблизительную схему рационального подбора катализаторов (по методике предложенной в работе Г.И.Голодца [3]) окисления метана в формальдегид можно наметить по следующему.

Из простых оксидов, находящихся при температурах близких к катализу в твердом агрегатном состоянии, пентоксид фосфора обладает наивысшей кислотностью. Электроотрицательность фосфора (V) в оксиде по шкале Полинга была рассчитана по формуле [4] ($X = X_0(1+2Z)$), где X_0 - электроотрицательность по Полингу, Z - заряд центрального иона и равна 23,1.

Значит на этом оксиде должен образовываться формальдегид с большой селективностью. В то время он обладает высокой прочностью связи кислород-катализатор [5]. Для приготовления оптимального катализатора нужно понизить прочность этой связи, что достигается сочетанием оксидов металлов либо металлоидов с пентоксидом фосфора. Фосфаты кремния (IV), германия (IV), олова (IV) - элементов IV главной подгруппы периодической системы Д.И.Менделеева должны обладать наивысшей кислотностью, поскольку электроотрицательность элементов со степенью окисленности +4: Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} равна 16,2; 18,0; 16,2 соответственно и является наибольшей среди тех элементов, которые образуют фосфаты. В ряду простых оксидов SnO_2 обладает умеренной прочностью связи кислород-катализатор, меньшей чем SiO_2 и GeO_2 [5]. Если предположить, что такая закономерность сохранится и для фосфатов, то предпочтение следует отдать фосфату олова (IV). Данные по физико-химическим свойствам поверхности фосфатов-элементов IV главной подгруппы таблицы Д.И.Менделеева показывают, что по кислотности фосфаты можно расположить в ряд [6]: $Ge > Sn >> Ti >> Zr$. Окислительно-восстановительная активность в ряду: $Zr >> Ti >> Sn > Ge$. Как видно, поверхностные свойства катализаторов совпадают с прогнозом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика синтеза катализатора фосфата олова (IV) описана в работе [7]. Сушность его заключается в длительном прокаливании растертой смеси свежеприготовленного тонкодисперсного оксида олова (IV) и безводной ортофосфорной кислоты при 1473 К. При температурах 703-723 К фосфат олова находится в виде пирофосфата. Выше 1473 К пирофосфат разлагается с образованием ортопроизводного $Sn_3(PO_4)_4$.

Кинетические опыты проводили в дифференциальном реакторе с "закалочным устройством" при температурах 773-923 К с полным хроматографическим анализом продуктов реакции [8]. Скорость рециркуляции 200 л/ч. Мерой прочности связи поверхностного кислорода катализаторов служила измеренная в стандартных условиях при 873 К начальная скорость восстановления поверхностного слоя водородом (W_{H_2}) [9]. Значения $-\ln W_{H_2}$ увеличиваются с ростом энергии связи кислорода (Q_s) с поверхностью, то есть $-\ln W_{H_2} \sim Q_s$. Кислотность поверхности характеризовали

функцией Гаммета (H_0), найденной путем титрования бензольных суспензий катализаторов *n*-бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета.

Основным продуктом избирательного окисления метана на фосфате олова (IV) является формальдегид. Углеродсодержащими продуктами реакции является оксид углерода (II) и оксид углерода (IV), обнаружены следы муравьиной кислоты и водород.

Эмпирические кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$W_{CO_2} = 0,26 \cdot 10^6 \cdot C_{CH_4}^{0,3} \cdot C_{O_2}^{0,7} e^{-16500/RT} \quad (1)$$

$$W_{HCHO} = 0,74 \cdot 10^2 \cdot C_{CH_4}^{0,7} \cdot C_{O_2}^{0,3} e^{-14700/RT} \quad (2)$$

$$W_{CO} = 0,31 \cdot 10^3 \cdot C_{CH_4}^{0,6} \cdot C_{O_2}^{0,4} e^{-15000/RT} \quad (3)$$

Уравнения, полученные на основании предложенной в работе [9] кинетической модели записываются в виде:

$$W = k_{CH_4} k_{O_2} C_{CH_4} C_{O_2} / (k_{CH_4} C_{CH_4} + k_{O_2} C_{O_2}) \quad (4)$$

$$\theta = (k_{O_2} / k_{CH_4}) \theta (C_{O_2} / C_{CH_4}) \quad (5)$$

Уравнение селективности:

$$S_{HCHO} = [1 + (k_4 / k_3) \theta]^2 \quad (6)$$

где k_{O_2} , k_{CH_4} , k_3 , k_4 - соответственно константы скоростей стадий.

Предложенная кинетическая модель согласуется с экспериментом: в координатах $C_{O_2}/W - C_{O_2}/C_{CH_4}$ получается требуемое уравнением (4) линейная зависимость (рис.1), а селективность по формальдегиду уменьшается с ростом C_{O_2}/C_{CH_4} (рис.2) в соответствии с

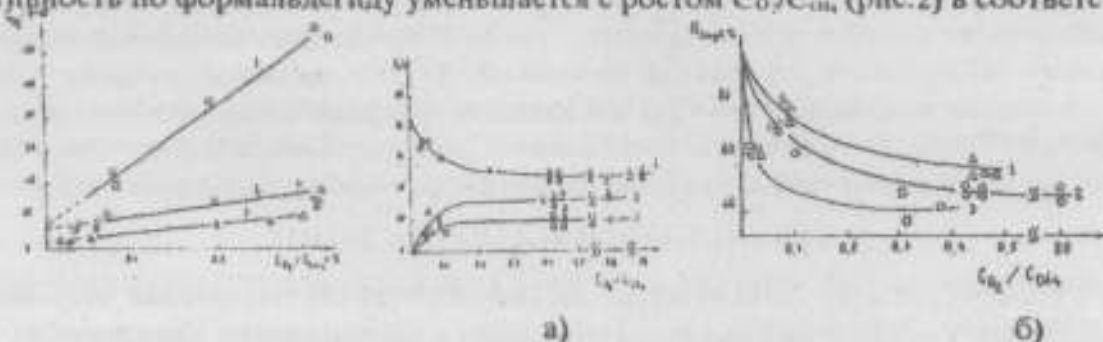


Рис.1. Зависимость C_{O_2}/W от C_{O_2}/C_{CH_4} ; катализатор фосфат олова (IV); $C_{CH_4} = 66\%$ об.; $C_{O_2} = 33\%$ об.;

Рис.2. Зависимость селективности по продуктам от соотношения C_{O_2}/C_{CH_4} :
 а) 1- HCHO 2- CO 3- CO₂
 б) 1- 823 К 2- 873 К 3- 923 К

1- 773 К 2- 873 К 3- 923 К.

уравнением (5) и (6). Уравнение кинетики суммарного процесса (4) можно аппроксимировать степенной зависимостью $W = k C_{CH_4}^m C_{O_2}^n$. Для механизмов рассматриваемого типа порядки реакции определяются соотношениями [10]:

$$m=0, n=1-\theta.$$

Как видно из рис.2а с увеличением соотношения C_{O_2}/C_{CH_4} селективность по формальдегиду резко падает, а селективность по продуктам более глубокого окисления увеличивается. Начиная с соотношения C_{O_2}/C_{CH_4} 0,4-0,5 селективность не зависит от концентрации исходных веществ.

Увеличение температуры приводит к уменьшению селективности по формальдегиду (рис.2б), что связано с уменьшением степени заполнения поверхности кислородом (см.ур-е (5)).

Необходимо обратить внимание на то, что высокая селективность достигается при малых временах контакта, то есть при больших скоростях рециркуляции.

В практическом отношении наиболее важным показателем каталитических свойств вещества является зависимость селективности по целевому продукту от общей степени превращения исходного реагента. Как видно из рис.3а и 3б селективность по формальдегиду с увеличением степени превращения сначала резко уменьшается, а начиная с $\chi=30\%$ практически не зависит от ее величины. Уменьшая степень превращения метана при использовании оловофосфатного катализатора можно приблизить селективность по формальдегиду к значениям, близким к 100%.

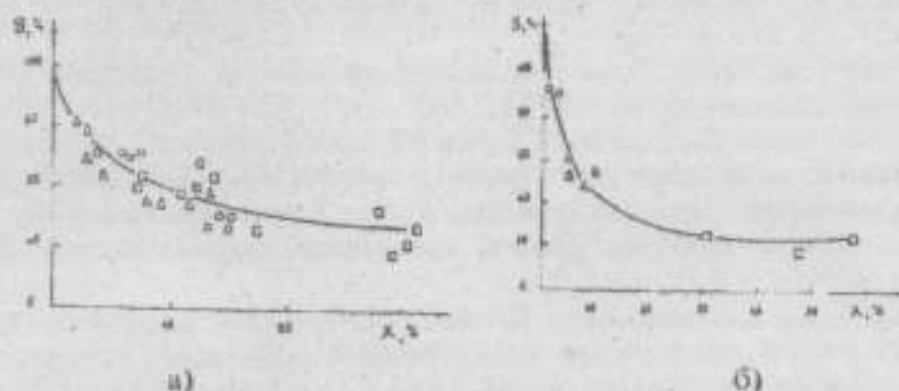


Рис.3. Зависимость селективности по формальдегиду от степени превращения метана: а) при разных температурах; б) при разных составах исходной смеси.

При малых временах контакта степень превращения метана остается небольшой и процесс проходит полностью по параллельной схеме, описанной в работе[9]. При больших временах контакта, и соответственно больших степенях превращения процесс избирательного окисления метана в формальдегид усложняется разветвленно-цепными процессами (РЦП), что приводит к резкому уменьшению селективности по формальдегиду. От этих нежелательных процессов в значительной степени возможно избавиться если свободное пространство реактора до и после катализатора заполнить насадкой из кварца либо фарфора. Лучший эффект достигнут при использовании насадки из фарфора, обработанной тетраборатом калия [11].

С учетом кинетики и механизма реакции, их изменений от условий проведения реакции, а также кинетических аспектов селективности, удалось значительно улучшить показатели процесса.

При 923 К в проточно-циркуляционных условиях достигнута селективность по формальдегиду - 94% (степень превращения метана - 19,1%) . Катализатор проявил высокую активность и селективность, начиная с 773 К ($S_{HCHO} = 95\%$, степень превращения метана 8,0%) [12].

ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические закономерности окисления метана на оловофосфатном катализаторе.
2. Установлено, что этот катализатор является высокоселективным по формальдегиду, чем подтверждается прогноз, сделанный на основе физико-химических свойств поверхности.

3. При оптимальных условиях процесса на оловофосфатном катализаторе можно окислить метан в формальдегид с селективностью 95% при степени превращения метана 8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулиев И.А., Нуриев Ш.А., Мамедов А.Х., Алиев В.С. Некоторые особенности окисления метана в формальдегид на кислотных катализаторах. /Баку, 1985.- С.17.- Деп.ВИНИТИ, N 6648-85 Деп., Баку.
2. Борко В.А. Избирательное окисление метана на простых и сложных оксидных катализаторах. / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Киев, 1985.- С.24.
3. Голодец Г.И. Роль окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств поверхности окисных катализаторов в гетерогенном окислительном катализе. / Теорет. и эксперим. химия, 1982, N 1, С.37-45.
4. Таника К., Ozaki A. Acid-Base properties and catalytic of solid surfaces. /J.Catalysis, 1967, v.8, N 1, p.1-10.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. - Киев: Наукова думка, 1977.- С.360.
6. Ramis G., Busca G., Lorencelli V., La Gibestra A., Golli P., Massuci M.A. Surface acidity of the layered pyrophosphates of quadrivalent Ti, Zr, Ge and Sn and their activity in some acid-catalyzed reactions. / J.Chem. Soc. Dalton Trans, 1988, N 4, p.881-886.
7. А.С. 958407 (СССР). Способ получения формальдегида (В.А. Борко, В.И.Гомонай) / Оpubл. в Б.И., 1982, N4.
8. Борко В.А., Гомонай В.И., Секереш К.Ю. Связь каталитических свойств с восстанавливаемостью поверхности катализаторов в реакции неполного окисления метана молекулярным кислородом. /React. Kinet. Catal. Lett, 1980, v. 14, N 4, p.439-444.
9. Голодец Г.И., Борко В.А., Гомонай В.И. Некоторые закономерности избирательного окисления метана на простых и сложных оксидных катализаторах. / Теорет. и эксперим. химия, 1984, т.20, N3, С.311-317.
10. Голодец Г.И. Об интерпретации степенных кинетических уравнений. / Теорет. и эксперим. химия, 1973, т.9, N 1.- С.36-41.
11. А.С. 437741 (СССР). Способ получения формальдегида. (В.И.Гомонай, Н.Ю.Ковач) / Оpubл. в Б.И., 1974, N 28.
12. А.С. 958407 (СССР). Способ получения формальдегида (В.А. Борко, В.И.Гомонай) / Оpubл. в Б.И., 1982, N 34.

SUMMARY

PREDICTION OF OPTIMUM CATALYST AND CONDITION FOR CONDUCTING SELECTIVE OXIDIZING REACTION OF METHANE BY MOLECULAR OXYGEN

Borko V.A., Gomonaj V.I.

Different approaches of prediction for oxides to act as a catalyst in the selective oxidizing reaction of methane into formaldehyde based on electronegativity of central elements and oxygen catalyst bonding strength have been considered. Tin phosphate (IV) is shown to be an optimum catalyst. Its physical-chemical properties and its usage as a catalyst have been investigated.