

УДК 541.128.13:541.124

Дзямко В.М., к.х.н., доц.

ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРОПАНУ В ФОРМАЛЬДЕГІД НА ФЕРУМ ФОСФАТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000, м. Ужгород, Україна; e-mail: vitaliy.dzyamko@uzhnu.edu.ua

Фосфати представляють собою різноманітні складні системи, для яких основною структурною одиницею є тетраедр. Вони широко застосовуються як каталізatori, носії каталітично-активних речовин, адсорбентів та йонообмінників. Ортофосфатна кислота і фосфати використовуються в ролі каталізаторів алкілування, крекінгу, ізомеризації, полімеризації, окиснення. Фосфати деяких металів сприяють окисненню н-алканів з утворенням альдегідів, карбонових кислот, спиртів, малеїнового ангідриду.

Досліджено процес перетворення пропану та пропілену на фосфаті феруму і показано вплив таких факторів як: температура процесу; час контактування реагуючої суміші з каталізатором τ , співвідношення концентрацій кисню та вуглеводнів у суміші, а також вплив концентрації водню на даний процес. Показано, що оптимальними умовами проведення процесу окиснення пропану є температура 973 К і $\tau = 0.17$ с. Встановлено, що при надлишку пропану в реакційній суміші формальдегід утворюється з пропілену. Навпаки, при малих концентраціях пропану в суміші, формальдегід утворюється безпосередньо з пропану. Запропоновані схеми окиснення пропану до формальдегіду.

Ключові слова: каталізатор; окиснення; фосфати; пропан; пропілен; формальдегід.

Фосфати представляють собою різноманітні складні системи, для яких основною структурною одиницею є тетраедр. Вони широко застосовуються як каталізatori, носії каталітично-активних речовин, адсорбентів та йонообмінників. Ортофосфатна кислота і фосфати використовуються в ролі каталізаторів алкілування, крекінгу, ізомеризації, полімеризації, окиснення [1-3]. Фосфати деяких металів сприяють окисненню н-алканів з утворенням альдегідів, карбонових кислот, спиртів, малеїнового ангідриду [4-7].

У даний час фосфати використовуються як каталізatori практично в будь-яких типах кислотно-основних та окисно-відновних процесів [8].

Метою даного дослідження було вивчення впливу деяких факторів (температури реакції, часу контактування реакційної суміші з каталізатором, співвідношення концентрації кисню і вуглеводнів (пропану та пропілену) в суміші, концентрації водню) на процес перетворення пропану та пропілену в формальдегід на ферумфосфатному каталізаторі.

Методика експерименту

Методика синтезу каталізатору фосфату феруму полягає в осадженні гідроксиду феруму амоніаком з нітрату феруму (III). Фосфат феруму FePO_4 отримували при взаємодії $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з ортофосфатною кислотою. Осадження проводили при кімнатній температурі та $\text{pH}=5$.

Кінетичні дослідження проводили в диференціальному реакторі проточного типу з «гартувальним пристроєм» при температурах 600-1000 К і часах контактування реакційної суміші з каталізатором $\tau = 0.03$ -1.8 с з повним хроматографічним аналізом продуктів реакції [9]. Хроматографічний аналіз продуктів конденсату та газової фази проводили на серійному хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю (ДТП). У ролі газу-носія використовували гелій. Поряд з цим, для підвищення чутливості визначення газових продуктів реакції, використовували хроматограф на базі двох адсорбційно-чутливих газових детекторів (АЧГД): один – порівняльний, другий – вимірювальний. Обидва детектори були ввімкнені в електричну схему

через розділювач сигналу. Напругу в ланцюзі живлення детекторів можна змінювати у межах від 2 до 10 В, що змінює їх чутливість. У ролі газу-носія використовується повітря. Газові продукти каталітичного перетворення пропану та пропілену визначали в ізотермічному режимі на колонках, заповнених сорбентом «Рогорак – Q» або «Рогорак – Т» (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n}), молекулярне сито марки «МС-5А» або «МС-13Х» (СО), активоване вугілля марки «БУ» (СО, H_2) за ДТП.

Для повного розділення рідких продуктів конденсату були використані сорбенти «Рогорак – Q» або «Рогорак – Т». Точність хроматографічного визначення становить 10^{-4} моль/л.

Як окисник використовували кисень повітря.

Одержані результати та їх обговорення

Каталізатори $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$ є зручними об'єктами для вивчення окиснювальних перетворень n-алканів, так як кислотні властивості їх поверхні можна змінювати в широкому діапазоні при зміні природи центрального йону Me^{m+} .

Відомо [10], що фосфат феруму проявляє високу каталітичну активність в реакціях селективного окиснення вуглеводнів завдяки особливій структурі поверхні, каталізує реакцію окиснення пропану в формальдегід [1, 2], n-бутану в оцтову кислоту, акрілову кислоту [8], формальдегід та оцтовий альдегід [5, 6].

Склад ортофосфату феруму виражається формулою $FePO_4 \cdot nH_2O$, де n найчастіше рівне 2. Під час прокалювання відбувається обезводнення фосфату.

У даній роботі наводяться результати досліджень кінетичних закономірностей окиснення пропану та пропілену на фосфаті феруму в широкому інтервалі зміни умов реакції.

На рис. 1 приведені типові залежності зміни концентрації формальдегіду в газовому потоці, вихід (рис. 2) та селективність (рис. 3) утворення формальдегіду на ферум фосфатному каталізаторі у процесі окиснення пропану (1) і пропілену (2). Оптимальні показники процесу окиснення пропану в формальдегід були досягнуті при температурі

973 К (рис. 1, крива 1), для пропілену ця температура нижча на 50 К. Слід відмітити, що різниця в температурах початку процесу утворення формальдегіду з пропану та пропілену складає 200 К.

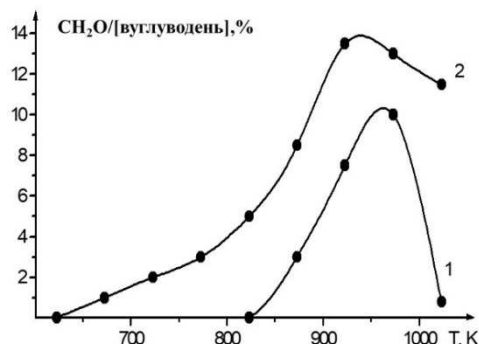


Рис. 1. Кінетичні закономірності утворення формальдегіду при окисненні пропану (1) та пропілену (2) на фосфаті феруму: залежність виходу CH_2O від температури процесу ($\tau=0.17$ с, $[O_2]/[углеводень]=0.8$).

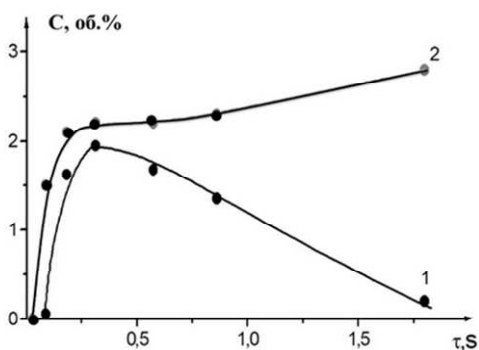


Рис. 2. Кінетичні закономірності утворення формальдегіду при окисненні пропану (1) та пропілену (2) на фосфаті феруму: вплив часу контактування на концентрацію формальдегіду в потоці ($T=973$ К, $[O_2]/[углеводень]=0.8$).

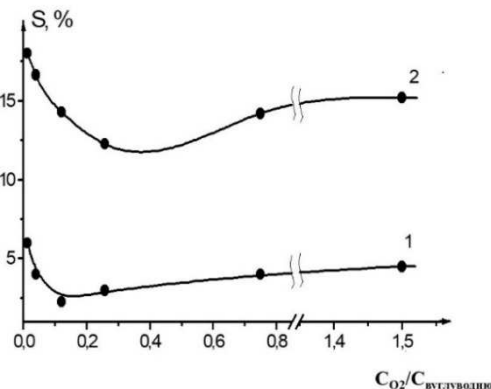
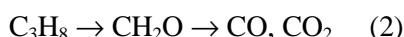


Рис. 3. Кінетичні закономірності утворення формальдегіду при окисненні пропану (1) та пропілену (2) на фосфаті феруму: вплив співвідношення $[O_2]/[углеводень]$ на селективність за формальдегідом ($T=973$ К, $\tau=0.17$ с).

яким досягає 100%. Продукти глибокого окиснення CO і CO₂ з'являються в реакційній суміші тільки при концентраціях пропану вище 1%. При досягненні пропану в суміші вище 5% в продуктах реакції спостерігається пропілен.

З приведених даних можна зробити висновок, що в присутності великого надлишку кисню, каталітичний процес характеризується іншим механізмом реакції, порівняно з наведеним вище:



У даних умовах пропілен не є проміжним продуктом перетворення пропану.

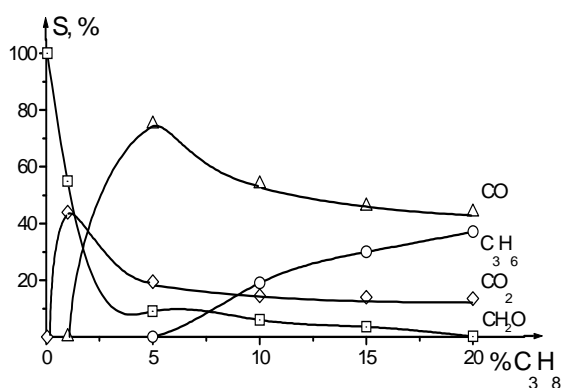


Рис. 4. Вплив концентрації пропану в суміші на селективність продуктів його окиснення на фосфаті феруму: [O₂]=20%; τ=0.17 с; T=873 К.

При постійних параметрах процесу (температура, час контактування реакційної суміші з каталізатором, концентрації кисню і пропану) змінювали концентрацію водню в реакційній суміші від 0 до 12% (рис. 5).

Підвищення концентрації водню в суміші до 0.2% призводить до зменшення виходу всіх продуктів перетворення пропану. При подальшому зростанні концентрації водню в суміші спостерігається більш плавне зменшення концентрації всіх продуктів перетворення пропану, крім CO, вихід якого, незначно, підвищувався. З цього можна зробити висновок, що вже незначні кількості водню в суміші, ймовірно, блокують активні центри каталізатору, в результаті чого зменшується вихід як продуктів глибокого, так і м'якого перетворення. Водень частково пригнічує адсорбцію пропану і тоді утворений пропілен швидше перетворюється на актив-

Ймовірно, при надлишку пропану (10-20%) в реакційній суміші, активні центри каталізатора блокуються пропаном і переважно протікає його дегідрування з утворенням пропілену і водню (схема 1). Навпаки, при малих концентраціях пропану в суміші (менше 10%) активні центри каталізатору не повністю блоковані пропаном і на них йде процес м'якого окиснення пропану в формальдегід (схема 2).

Дане дослідження було б не повним, якщо б не був врахований ще один фактор – вплив водню на процес перетворення пропану, оскільки водень в даному випадку утворюється під час дегідрування пропану (табл. 1).

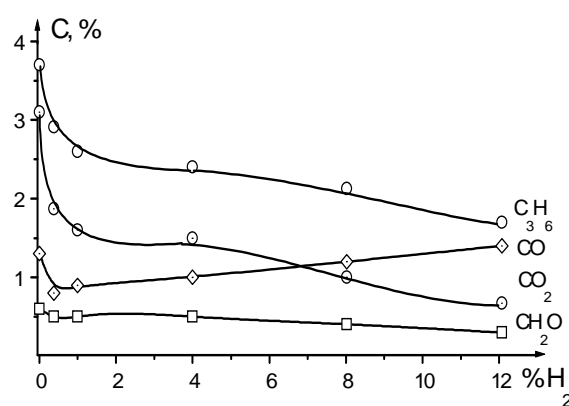


Рис. 5. Вплив концентрації водню на кінетику перетворення пропану на фосфаті феруму: [C₃H₈] = 20%; [O₂] = 16%; τ=0.17 с; T=873 К.

них центрах каталізатора, порівняно з пропаном. Це припущення співпадає з теоретичними положеннями теорії Дж. Жермена [12].

Висновки

Досліджено процес перетворення пропану та пропілену на фосфаті феруму і показано вплив таких факторів як: температура процесу, час контактування реагуючої суміші з каталізатором τ, співвідношення концентрацій кисню та вуглеводнів у суміші, а також вплив концентрації водню на даний процес.

Показано, що оптимальними умовами проведення процесу окиснення пропану є температура 973 К і τ = 0.17 с. Встановлено, що при надлишку пропану в реакційній суміші формальдегід утворюється з пропілену. Навпаки, при малих концентраціях

пропану в суміші, формальдегід утворюється безпосередньо з пропану. Запропоновані схеми окиснення пропану до формальдегіду.

Список використаних джерел

1. Takita Y., Yamashita H., Moritaba K. Selective partial oxidation of propane over metal phosphate catalysts. *Chem. Lett.* 1989, 10, 1733–1736.
2. Otsuka K., Uragami J., Komatsu T. Incomplete oxidation of lower alkanes (CH₄, C₂H₆, C₃H₈) in the presence of B-P-oxides. *Catalyst.* 1989, 31(6), 327–340.
3. Zichittella G., Stahelin S., Goedicke F.M. Selective propylene production via propane oxychlorination on metal phosphate catalysts. *ASC Catal.* 2019, 9(6), 5772–5782.
4. Dummer N.F., Bartley J.K., Hutchings G.J. Vanadium phosphate materials as selective oxidation catalysts. *Advances in Catal.* 2011, 54, 189–247.
5. Патент на винахід №96124485. Спосіб одержання ацетальдегіду. Осійський Е.Й., Гомонай В.І. Опубліковано бюлетень № 4 від 02.12.1996 р.
6. Патент на винахід №96124585. Спосіб одержання формальдегіду. Осійський Е.Й. Опубліковано бюлетень № 4 від 09.12.1996 р.

7. Verdine J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J. Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions. *Catalysis today.* 2013, 217, 57–64.
8. Wang Y. Selective oxidation of hydrocarbons catalyzed by iron-containing heterogeneous catalyst. *Research on chemical intermediates.* 2006, 32, 235–251.
9. Гомонай В.І., Осійський Е.Й., Дзямко В.М. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Праці I Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії, Львів, Україна.* 1997, С. 71–74.
10. Yu D., Wu C., Kong Y., Xue N., Guo X. Structural and catalytic investigation of mesoporous iron phosphate. *J. Phys. Chem.* 2007, 111(39), 14394–14399.
11. Мошкина Р.Н., Поляк С.С., Романович Л.Б. и др. Изучение окисления пропана кинетическим изотопным методом. *Кинетика и катализ.* 1980, 21, 866–872.
12. Дж. Жермен. Каталитические превращения углеводородов. Москва: Мир, 1972. С. 312.

Стаття надійшла до редакції: 04.11.2022.

CONVERSION OF PROPANE TO FORMALDEHYDE ON IRON PHOSPHATE

Dzyamko V.M.

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: vitaliy.dzyamko@uzhnu.edu.ua*

Phosphates represent diverse complex systems, whose basic structural unit is tetrahedron. They are widely applied as catalysts, carriers of catalytic active substances, adsorbents and ion exchangers. Phosphoric acid and phosphates act as catalyst for reactions of alkylation, cracking, isomerization, polymerization, hydrogenation and dehydrogenation. Phosphates of some metals promote oxidation of normal alkanes with derivation of aldehydes, acids, spirits and maleic anhydride.

The process of propane and propylene oxidation on iron phosphate is investigated, as well as the influence of such factors as temperature, contact time of the reacting mixture with the catalyst τ , the ratio of oxygen and hydrocarbon concentration in a mixture, and the influence of hydrogen concentration on the given process is shown.

It is demonstrated that the optimum conditions for the realization of propane oxidation process is the temperature of 973 K and $\tau = 0.17$ s. It is established that with excess propane in the reaction mixture propylene is the predecessor of formaldehyde. On the contrary, at small concentration of propane in the mixture formaldehyde will be derived immediately from propane. The schemes of propane and propylene oxidation in formaldehyde are offered.

Keywords: catalyst; oxidatio; phosphates; propane; propylene; formaldehyde.

References

1. Takita Y., Yamashita H., Moritaba K. Selective partial oxidation of propane over metal phosphate catalysts. *Chem. Lett.* 1989, 10, 1733–1736.
2. Otsuka K., Uragami J., Komatsu T. Incomplete oxidation of lower alkanes (CH₄, C₂H₆, C₃H₈) in the presence of B-P-oxides. *Catalyst.* 1989, 31(6), 327–340.
3. Zichittella G., Stahelin S., Goedicke F.M. Selective propylene production via propane oxychlorination on metal phosphate catalysts. *ASC Catal.* 2019, 9(6), 5772–5782.
4. Dummer N.F., Bartley J.K., Hutchings G.J. Vanadium phosphate materials as selective oxidation catalysts. *Advances in Catal.* 2011, 54, 189–247.
5. Patent na vynakhid №96124485. Sposib oderzhannia atsetaldehidu. Osiiskiyi E.I., Homonai V.I. Opublikovano biuleten № 4 vid 02.12.1996 r. (in Ukr.).
6. Patent na vynakhid №96124585. Sposib oderzhannia formaldehidu. Osiiskiyi E.I. Opublikovano biuleten № 4 vid 09.12.1996 r. (in Ukr.).
7. Verdine J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J. Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions. *Catalysis today.* 2013, 217, 57–64.
8. Wang Y. Selective oxidation of hydrocarbons catalyzed by iron-containing heterogeneous catalyst. *Research on chemical intermediates.* 2006, 32, 235–251.
9. Homonai V.I., Osiiskiyi E.I., Dziamko V.M. Khromatohrafichnyi analiz produktiv katalitychnoho peretvorennia S1 - S4 vuhlevodniv. *Pratsi I Zakhidnoukrainskoho sympoziumu z adsorbtsii ta khromatohrafii, Lviv, Ukraina.* 1997, S. 71–74 (in Ukr.).
10. Yu D., Wu C., Kong Y., Xue N., Guo X. Structural and catalytic investigation of mesoporous iron phosphate. *J. Phys. Chem.* 2007, 111 (39), 14394–14399.
11. Moshkina R.N., Polyak S.S., Romanovich L.B. i dr. Izuchenie okisleniya propana kineticheskim izotopnim metodom. *Kinetika i kataliz.* 1980, 21, 866–872 (in Russ.).
12. Dzh. Zhermen. Kataliticheskie prevrashcheniya uglevodorodov. Moskva: *Mir*, 1972. S. 312 (in Russ.).