

УДК 541.183: 541.241.5

МЕХАНІЗМ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ НА СКЛАДНИХ КОБАЛЬТВИЩУЮЧИХ ФОСФАТНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ

Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю., Гомонай П.В.

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

Надзвичайно актуальною проблемою на сьогодні є пошук нових джерел сировини для органічного синтезу в хімічній промисловості. Вихідною сировиною для одержання олефінів можуть бути речовини різної природи: синтез-газ, алкіни, спирти, альдегіди, органічні кислоти тощо. Проте найефективнішою сировиною є алкани, особливої уваги серед яких заслуговують C_1 - C_4 - вуглеводні. Тому застосування природного газу, важливим компонентом якого є етан, дає можливість розробляти нові перспективні шляхи синтезу цінних продуктів та напівпродуктів. Це обумовлює створення нових ефективних та високопродуктивних каталізаторів парціального окиснення етану в етилен з оптимальними структурними, фізико-хімічними та каталітичними властивостями.

Дослідження впливу умов приготування, складу каталізаторів на їх фізико-хімічні параметри – термічну стабільність і активність; з'ясування взаємозв'язку між їх фізико-хімічними, кислотними і каталітичними властивостями дає змогу розробки теорії наукового прогнозованого підбору каталізаторів. Водночас реакція окиснення етану [1], як і метану [2, 3], є зручною моделлю для вивчення механізму окиснення парафінових вуглеводнів.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові кислотні оксидні каталітичні системи на основі фосфатів кобальту і нікелю, дослідити вплив умов синтезу та складу каталізаторів на їх фізико-

хімічні та каталітичні властивості в реакції парціального окиснення етану, встановити механізм перебігу реакції, вивести й обґрунтувати відповідні кінетичні рівняння та з'ясувати шляхи утворення різних продуктів перетворення етану.

Методика експерименту

Складні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю синтезували методом співосадження з відповідних нітратних шляхом промотування його іонами нікелю синтезували згідно розробленої методики [4]. Вміст названих фосфатів змінювали від 0,5 мас. % до 99,5 мас. %. Одержані каталізатори відмивали, фільтрували та висушували на повітрі при кімнатній температурі. З метою дослідження впливу температурного фактору на фізико-хімічні параметри зразки піддавали термообробці при різних температурах (від 383 K до 1173 K).

Фізико-хімічний аналіз одержаних каталітичних систем до і після термообробки здійснювали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, диференційно-термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії, низькотемпературної адсорбції азоту. Величину кислотності зразків та розподіл активних центрів на поверхні синтезованих твердих фаз визначали методом Джонсона [1,5] шляхом титрування н-бутиламіном суспензії зразків у бензені в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ моль/г.

Каталітичні властивості одержаних складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в реакції парціального окиснення етану вивчали за допомогою кінетичного методу в стаціонарних та нестаціонарних умовах. Каталітичну активність досліджували при атмосферному тиску в проточному реакторі, доповненому гартуючим пристроєм. Розмір зерен каталізатора становив 1-2 мм. Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічно та хімічними методами. Процес окиснення етану досліджували в

інтервалі температур 623 K – 823 K та часу контактування 0,3 – 2,25 с. При цьому вихідна газова суміш містила етан та кисень у співвідношенні 1:1 (тобто 20% C_2H_6 та 80% повітря).

Одержані результати та їх обговорення

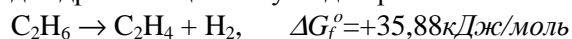
Синтезована серія складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведена в табл.1.

Таблиця 1

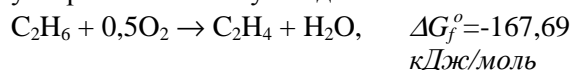
Склад та позначення одержаних складних каталітичних систем

Система	Позначення зразка	Склад, % (мас.)
$x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	К-1	99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-2	99,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-3	75,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-4	50,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-5	25,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-6	1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-7	0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Основними газоподібними продуктами перетворення етану на синтезованих кобальт-нікель-фосфатних каталітичних системах є етилен, CO та CO_2 . В конденсаті, крім води, у відносно невеликих кількостях утворюються альдегіди (формальдегід та оцтовий) і кислоти (мурашина та оцтова). Повна відсутність водню серед продуктів реакції у всіх дослідях підтверджує, що утворення етилену при вибраних умовах процесу відбувається не внаслідок дегідрогенізації етану згідно рівняння:



а має місце окисно-відновний процес з утворенням етилену і води:



який є термодинамічно вигідним і більш імовірним, оскільки відбувається із зменшенням величини ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG .

Результати дослідження впливу складу каталізатора на каталітичні властивості одержаних фосфатних систем підтвердили що, як і прогнозувалось,

наявність іонів нікелю (Ni^{2+}) в складі вихідного кобальтфосфатного каталізатора сприяє різкому підвищенню його активності в реакції парціального окиснення етану по відношенню до цільового продукту – етилену. Загальні залежності концентрації продуктів та селективностей їх утворення від складу кобальт-нікель-фосфатних систем приведені на рис.1 та 2.

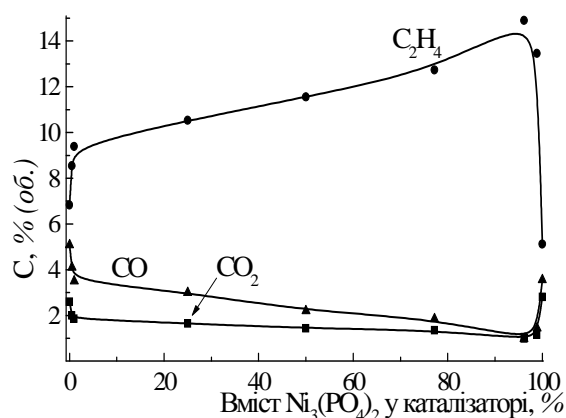


Рис. 1. Вплив вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в бінарному каталізаторі на концентрацію газоподібних продуктів ($T=773\text{K}$; $\tau=1,5\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}]=1:4$)

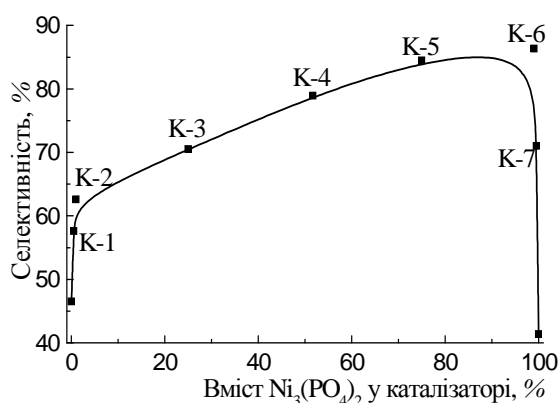


Рис. 2. Вплив вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в бінарному каталізаторі на селективність утворення етилену ($T=773\text{ K}$; $\tau=1,5\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}]=1:4$)

Найбільш відчутний вплив модифікування спостерігається на зразку К-6 (1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -99,0% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$), який дає змогу спрямувати процес окиснення етану практично у бік утворення C_2H_4 (14 об. % при $T=773\text{ K}$ і $\tau_{\text{конт.}}=1,5\text{ c}$), досягаючи селективності за етиленом 86% (порівняно з селективністю 40% на $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$). При цьому конверсія етану становить 90%.

Важливу роль в процесі селективного окиснення етану відіграє і величина кислотності поверхні каталізаторів. При збільшенні вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в структурі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ спостерігається підвищення поверхневої кислотності (рис. 3). Для зразків К-4 – К-7, одержана оптимальна кислотність, характер формування якої є практично

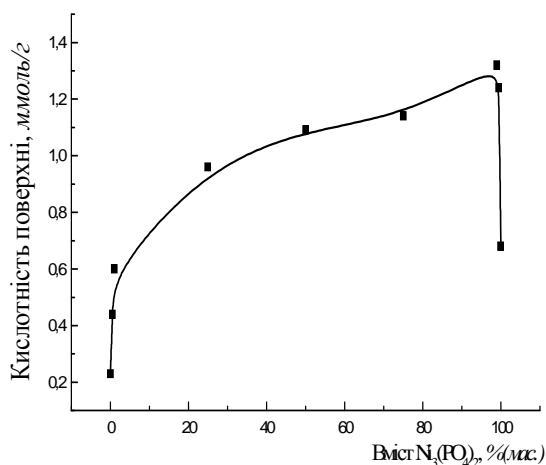


Рис. 3. Залежність загальної кислотності від вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в кобальт-нікель-фосфатній системі ($T=973\text{ K}$)

ідентичним. При цьому на всіх бінарних фосфатних зразках величина загальної кислотності є вищою, порівняно з індивідуальними фосфатами: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (0,23 ммоль/г) і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (0,68 ммоль/г). Максимальною кислотністю у всій серії синтезованих каталітичних систем володіє зразок К-6 -1,32 ммоль/г.

Аналіз експериментальних даних свідчить про наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованих складних каталітичних систем.

Встановлена залежність кислотності поверхні фосфатних каталізаторів від температури прожарювання та вмісту в них хімічно зв'язаної води, дає підстави вважати, що в процесі дегідратації в іонів металів, які утворюють фосфат, з'являються вільні орбіталі. Ці вакантні орбіталі та зв'язана з ними спорідненість до електронної пари і є причиною поверхневої кислотності фосфатних каталізаторів, що повністю узгоджується із одержаними результатами рентгенофазового, диференційно-термічного, ДТГ та ІЧ-спектроскопічного аналізів синтезованих зразків.

Вирішальний вплив кислотності поверхні на селективність синтезованих складних фосфатних твердих фаз підтверджує і симбатне підвищення каталітичної активності та селективності складних кобальт-нікель-фосфатних систем зі збільшенням величини поверхневої кислотності зразків в даному процесі (рис. 4), що повністю узгоджується із

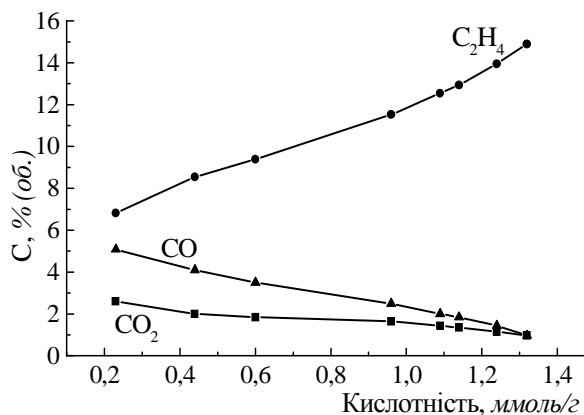


Рис. 4. Вплив загальної кислотності каталізатора на концентрацію продуктів окиснення етану ($T=773\text{ K}$; $\tau=1,5\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}]=1:4$)

закономірностями, описаними авторами [1, 2]. Це підтверджує вирішальну роль кислотних властивостей і складу каталізатора зразка при селективному окисненні алканів [6, 7].

Регулювання величини поверхневої кислотності фосфатних систем за допомогою зміни природи та вмісту катіону металу дало змогу досягти оптимальної величини кислотності та збільшення кількості активних центрів середньої сили, які безпосередньо сприяють утворенню етилену та альдегідів в процесі окиснення C_2H_6 .

Методом нестационарного каталізу доведено, що в утворенні продуктів глибокого окиснення (CO та CO_2) приймає участь слабозв'язаний з поверхнею кисень (сильні кислотні активні центри), а за утворення продуктів парціального окиснення відповідає міцнозв'язаний кисень (середні та

слабі кислотні центри).

Загалом каталітичне окиснення етану на досліджених контактах можна представити як ряд послідовних та паралельних стадій, що узгоджується з [1, 2, 8]. В залежності від природи поверхні каталізатору і умов проведення реакції ступінь перетворення вихідного етану в різні продукти відрізняється.

Встановлення виду кінетичного рівняння і найбільш ймовірного механізму реакції на синтезованих каталізаторах здійснювали, використовуючи теоретичні підходи створення кінетичної моделі [2] з врахуванням рекомендацій [9, 10].

Процес парціального окиснення етану на синтезованих кобальт-нікель-фосфатних системах може бути представлений у вигляді схеми (табл. 2).

Таблиця 2

Стадійна схема каталітичного перетворення етану

№ стадії	Рівняння реакцій	Стехіометричний базис		
		$N^{(1)}$	$N^{(2)}$	$N^{(3)}$
1	$2Z + O_2 \rightarrow 2ZO$	1	5	3
2	$C_2H_6 + 2ZO \rightarrow ZOH-C_2H_4-HOZ$	2	2	2
3	$ZOH-C_2H_4-HOZ \rightarrow C_2H_4 + 2ZOH$	2	0	2
4	$ZOH-C_2H_4-HOZ \rightarrow 2ZOCH_3$	0	2	2
5	$ZOCH_3 + ZO \rightarrow ZOCH_2 + ZOH$	0	4	4
6	$ZOCH_2 + ZO \rightarrow CO + H_2O + 2Z$	0	4	0
7	$ZOCH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Z$	0	0	4
8	$2ZOH \rightarrow H_2O + ZO + Z$	2	6	2

де Z , ZO , ZOH – активні центри на поверхні каталізатора;

$ZOH-C_2H_4-HOZ$, $ZOCH_3$, $ZOCH_2$ – поверхневі комплекси.

Розраховано відповідні кінетичні параметри процесу (константи швидкості, порядки реакції утворення та енергії активації утворення) за кожним з продуктів реакції. Встановлено, що енергії активації утворення продуктів окиснення етану в за-

лежності від складу кобальт-нікель-фосфатних систем знаходяться в межах: для етилену $E=39-41$ кДж/моль; для CO $E=53-55$ кДж/моль; для CO_2 $E=60-63$ кДж/моль, для альдегідів і кислот $E=49-52$ кДж/моль. Вони свідчать, що в інтервалі температур 623–823K

реакція відбувається в кінетичній області.

Утворення газоподібних продуктів на найбільш високоселективному каталізаторі К-6 описується кінетичними рівняннями:

$$W_{C_2H_4} = 1840Q [C_2H_6]^{0,98} \cdot [O_2]^{-0,1} \cdot e^{-49165,4/RT};$$

$$W_{CO_2} = 350 [C_2H_6]^{0,56} \cdot [O_2]^{0,45} \cdot e^{-61952,8/RT};$$

$$W_{CO} = 1400 [C_2H_6]^{0,49} \cdot [O_2]^{0,53} \cdot e^{-62371,4/RT}.$$

Порівняльні криві ходу експериментальних і розрахованих значень селективностей за етиленом та СО в залежності від часу контактування (рис. 5) підтверджують, що виведені кінетичні рівняння адекватно описують хід експериментальних кривих.

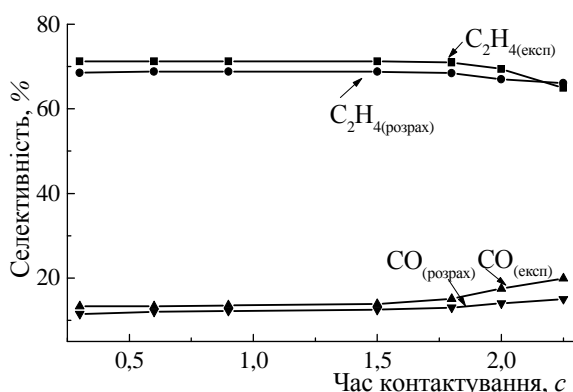


Рис. 5. Розраховані і експериментальні криві селективностей за C_2H_4 і СО на зразку К-6 ($T=773\text{ K}$; $[C_2H_6]:[пов.] = 1:4$)

Встановлено, що відношення концентрацій $[C_2H_4]/[CO]$ є сталою величиною для ідентичних умов реакції (в тому числі, і концентрацій реагентів). При цьому спостерігається чітка кореляція експериментальних і розрахованих даних утворення C_2H_4 і СО від оберненої величини швидкості потоку ($1/V_n$) (рис. 6) в широких межах, підтверджуючи існування взаємозв'язку між концентрацією етилену і СО та послідовного механізму утворення СО з етилену [11].

З'ясовані шляхи утворення різних продуктів перетворення етану. Процес окиснення етану в основні газоподібні продукти (C_2H_4 , СО і CO_2) на всіх синтезованих каталізаторах відбувається згідно схеми (рис. 7), яка теж повністю узгоджується з експе-

риментальними даними.

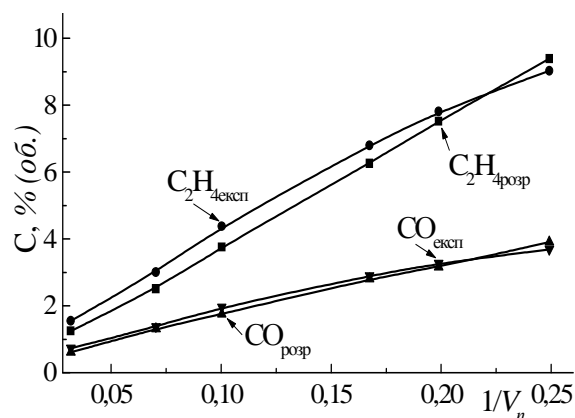


Рис. 5. Розраховані і експериментальні значення концентрації C_2H_4 і СО в залежності від $1/V_n$ на зразку К-2

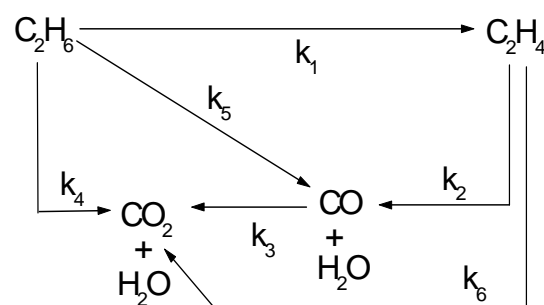


Рис. 7. Схема перетворення етану на кобальт-нікель-фосфатних каталізаторах (співвідношення між константами стадій: $k_2 > k_5$ та $k_6 > k_3 > k_4$)

Таким чином ефективність кобальт-нікель-фосфатних каталітичних систем визначається як їх складом, так і міцністю зв'язку кисень-каталізатор та кислотними властивостями їх поверхні. Це узгоджується з сучасними уявленнями про механізм парціального окиснення етану на складних оксидних каталізаторах [12-17].

Отже, селективний каталізатор перетворення етану в етилен повинен володіти певним хімічним складом з відповідною структурою, необхідною для утворення проміжного комплексу, з якого утворюється в наступних стадіях етилен, а також відповідними фізико-хімічними параметрами, серед яких кислотні властивості поверхні повинні бути оптимальними для процесів десорбції утвореного комплексу.

Висновки

Запропоновано новий спосіб приготування бінарних каталітичних систем на основі фосфатів кобальту та нікелю, який забезпечує високу термічну та хімічну стійкість, розвинуту поверхню, необхідні кислотні властивості та наявність відповідних активних центрів, що обумовлює високу активність та селективність даних систем в процесах перетворення етану. Встановлено закономірності зміни структури, кислотних властивостей та розподілу активних центрів на одержаних зразках в залежності від їх складу.

Розроблено новий ефективний та високоселективний каталізатор К-6 (1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·99,0% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) парціального окиснення етану в цільовий продукт – етилен, який дає змогу одержати 14 об. % C_2H_4 (при $T=773\text{ K}$ і $\tau_{\text{конт.}}=1,5\text{ с}$) і характеризується селективністю за етиленом 86%, при цьому конверсія етану досягає 90%.

Доведено важливу роль складу та кислотності поверхні каталізаторів в процесі селективного окиснення етану в цінні продукти: етилен, альдегіди, кислоти різного складу. Встановлено синергетичний ефект взаємного впливу фосфатів на поверхневу кислотність і показано, що величина кислотності всіх синтезованих систем є

значно вищою (до 1,32 моль/г) порівняно з вихідними фосфатами ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ – 0,23 моль/г; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – 0,68 моль/г при $T= 973\text{ K}$). Встановлено симбатне підвищення каталітичної активності та селективності бінарних кобальт-нікель-фосфатних систем зі збільшенням величини поверхневої кислотності зразків.

Методом нестационарного каталізу доведено, що в утворенні продуктів глибокого окиснення (CO та CO_2) приймає участь слабозв'язаний з поверхнею кисень (сильні кислотні центри), а за утворення продуктів парціального окиснення відповідає міцнозв'язаний кисень (середні та слабкі кислотні центри).

Встановлено взаємозв'язок між процесами утворення етилену та CO , виведено кінетичне рівняння, яке адекватно його описує і виявлено, що відношення концентрацій вказаних продуктів є величиною сталою для ідентичних умов проведення реакції.

Встановлено механізм перебігу реакції, виведені та обґрунтовані відповідні кінетичні рівняння; з'ясовані шляхи утворення різних продуктів перетворення етану. Запропонована багатостадійна схема механізму окиснення етану на синтезованих каталізаторах, яка узгоджується з експериментальними даними.

Література

1. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Дисертація на здобуття вченого ступеня к.х.н.- Ужгород.- 1996.- 175 с.
2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Диссертация на соискание ученой степени д.х.н.- К: ИФХ АН УССР- 1990.- 320 с.
3. Гомонай В.И. Закономерности подбора катализаторов селективного окисления нормальных алканов // Катализ и катализаторы.- 1989.- № 26.- С.52-63.
4. Differential thermal analysis of complex Co, Ni-containing oxidic catalysts / I. O. Barenblat, N. P. Golub, V. I. Gomonay, K. Yu. Szekeresh, T. V. Chernyavskaya, L. M. Chonka // X Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, 26-30 Sept. 2006, Lviv-Uzhlissia, Ukraine : abstracts. – Lviv-Uzhlissia, 2006. – p. 1. – P. 16-17.
5. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04. "Физическая химия"- К.- 1978.- 18 с.
6. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления // Катализ и катализаторы.- Киев: Наукова думка.- 1980.- Вып.18.- С.66-75.
7. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводов.-М.: Мир.- 1972.-50 с.
8. Моделивання процесу каталітичного окиснення n-алканів / В. І. Гомонай, Н. П. Голуб, І. О. Баренблат, К. Ю. Секереш, П. В. Гомонай // Динаміка наукових досліджень : міжнар. наук.-практ. конф., 28 жовт. – 4 лист.

- 2002 р., Дніпропетровськ, Україна : матер. – Дніпропетровськ, 2002. – Т. 16. – С. 18–20.
9. Ермакова А. Методы прикладной термодинамики, применяемые при математическом моделировании химических процессов и реакторов / Ермаков А. – Новосибирск, 2002. – 209 с.
10. Ермакова А. Скорость каталитических превращений и макрокинетические модели каталитических реакций / А. Ермакова // Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам (курсы по катализу): сб. лекций. – Новосибирск. – 2002. – С. 207–231.
11. The mechanism formation of ethylene and monoxide of carbeneum at heterogenous oxidation of ethane / V. Gomonay, N. Golub, I. Barenblat, K. Szekeresh // VI Ukrainian–Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, 9–13 Sept. 2001, Odessa, Ukraine : abstracts. – Odessa, 2001. – P. 73–75.
12. 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.
13. Гомонай П.В., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Одержання хімічних сполук із етану // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1998. – № 3. – С. 74–78.
14. Секереш К.Ю., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Закономірності підбору каталізаторів парціального окиснення метану та етану // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1997. – № 2. – С. 105–109.
15. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы // В.В. Гончарук, Г.Л. Камалов, Г.А. Ковтун и др. – К.: Наук. думка, 2002. – С. 223.
16. Гомонай П.В. Кінетична модель окиснення етану на гетерогенних каталізаторах // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1997. – № 2. – С. 92–98.
17. Гомонай В.І., Гомонай П.В., Голуб Н.П. Механізм гетерогенно-каталітичного окиснення етану. 1. Зв'язок між етиленом і СО // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1999. – № 4. – С. 126–130.

MECHANISM OF PARTIAL OXIDIZATION OF ETHANE ON COMPLICATE KOBALT CONTAINING PHOSPHATIC CATALYTIC SYSTEMS

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

The effect of the catalyst composition on the partial ethane oxidation has been studied. A new approach to the preparation of cobalt-nickel-phosphate systems has been introduced, which is beneficial from the viewpoints of high stability, activity and selectivity towards the partial ethane oxidation into ethylene. A synergetic interference effect of both phosphates on the surface acidity has been established. A symbatic growth of the catalytic activity and selectivity of the binary phosphates with the surface acidity increase has been found. Interrelations between the ethylene and CO formation have been elucidated. The pathways of the formation of various ethane conversion products have been discussed. An active and highly selective composite catalyst for the ethane conversion into the ethylene has been developed.