

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ C₃-C₄-ВУГЛЕВОДНІВ НА ФОСФАТІ КОБАЛЬТУ

Дзямко В.М., Фриган А.І.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
e-mail: vitaliy.dzyamko@uzhnu.edu.ua

Селективне або часткове окиснення органічних сполук є одним із найважливіших хімічних процесів через його промислове значення, а проміжні продукти, що утворюються в реакціях окислення, використовуються як мономері органічного синтезу (для синтезу фармацевтичних препаратів, парфумів, пластмас, пестицидів, нафтохімікатів, барвників і агрохімікатів).

Оскільки реакції окиснення є складними (послідовними та паралельними) за своєю природою, тому, щоб контролювати реакцію без повного окиснення, потрібні високо селективні каталізатори з індивідуальними властивостями [1]. З екологічної та економічної точок зору реакції прямого селективного окислення вуглеводнів також можуть забезпечити багато нових синтетичних шляхів для комерційно привабливих процесів.

Фосфати металів широко використовуються для селективного окиснення нижчих алканів в цінні кисневмісні продукти, зокрема, формальдегід. При окисненні пропану та пропілену на фосфаті феруму утворюється практично чистий формальдегід з виходом близько 14%, рахуючи на пропущений вуглеводень [2].

Алкани є більш економічною сировиною, ніж відповідні олефіни, доступні у великій кількості та з низькою токсичністю, порівняно з ароматичними вуглеводнями.

Зростаючий попит на легкі олефіни в сучасній нафтохімічній промисловості вимагає розробки нових технологій, які б подолали недоліки реальних процесів [3]. Окислювальне дегідрування пропану або інших легких парафінів може бути можливим варіантом, який міг би подолати недоліки (осадження коксу тощо) процесів прямого дегідрування легких алканів.

Мета роботи полягала у дослідженні процесу каталітичного окиснення пропану, бутану та пропан-бутанової суміші на каталізаторі – фосфаті кобальту.

Одержаний каталізатор піддавали термічній обробці при різних температурах (від 373 К до 973 К), а також обробляли реакційною сумішшю в реакторі на протязі 8 годин.

Величину питомої поверхні визначали за низькотемпературною адсорбцією азоту і вимірювали після висушування при 383 К та після термообробки при 623 К, 823 К та 1023 К. Величина питомої поверхні висушеного при 383 К зразка складала 81 м²/г. В процесі термічної обробки проходило зменшення питомої поверхні фосфату кобальту до 65 м²/г.

Дослідження реакції окиснення вуглеводнів проводили киснем повітря при атмосферному тиску в проточному реакторі з безперервним виведенням продуктів неповного окиснення. Досліджувана суміш містила 20% вуглеводню та 80% повітря. Співвідношення пропану і бутану в пропан-бутановій суміші становило C₃:C₄=1:1,25. Всі дослідження проводили на гранульованому каталізаторі, діаметр зерен 2-3 мм, висота шару каталізатору – 6 см.

Виявилось, що в продуктах окиснення пропану та н-бутану можна знайти: формальдегід, сліди пропіонового та оцтового альдегідів, оцтову кислоту, пропілен, етилен, бутілени, оксиди карбону, воду.

Процес окиснення н-бутану розпочинається при температурі 500 К і основним продуктом його перетворення є бутілени. В інтервалі температур 500-700 К має місце процес дегідрування вуглеводню і концентрація утворених бутіленів при температурі 573 К досягає майже 20%, в той час як сумарна концентрація продуктів глибокого окиснення не перевищує 1%. Вище температури 700 К спостерігається зростання виходу формальдегіду, максимум утворення якого близько 7 об.%, припадає на температуру 800 К.

При окисненні пропан-бутанової суміші максимальна концентрація ненасичених вуглеводнів – близько 15% досягається при температурі 1000 К. Однак вони є результатом не дегідрування, а крекінгу пропану та н-бутану. Крім цього, при температурі 900 К спостерігається максимум (4,5 об.%) утворення формальдегіду. Концентрація вуглекислого газу в продуктах реакції не перевищує 1%.

Встановлено, що збільшення часу контактування пропан-бутанової суміші з каталізатором сприяє зростанню виходу як формальдегіду, так і ненасичених вуглеводнів.

Аналіз експериментальних даних показує, що на дослідженому каталізаторі має місце переважно окиснювальне дегідрування н-бутану. При цьому селективність утворення бутіленів вже при температурі 500 К досягає майже 90%. Зростання температури веде до зниження селективності за бутіленами.

Що стосується пропану, то ненасичені вуглеводні, утворені на фосфаті кобальту складаються з етилену та пропілену, причому частка етилену в продуктах реакції при підвищенні температури зростає.

За результатами дослідження процесу каталітичного окиснення вуглеводнів на фосфаті кобальту встановлено, що цінними продуктами перетворення досліджуваних вуглеводнів, які утворюються в значних кількостях є: формальдегід, оцтова кислота та ненасичені вуглеводні (етилен, пропілен, бутілени). Підібрано оптимальні умови процесів окиснювального дегідрування вуглеводнів: при $T=573\text{ K}$ і часі контактування реакційної суміші з каталізатором (рівному 0,2 с) з н-бутану утворюється близько 20 об.% бутіленів (селективність процесу складає 90%); з пропан-бутанової суміші при $T=1000\text{ K}$ і часі контактування реакційної суміші з каталізатором рівному 1,8 с можна одержати близько 15% ненасичених вуглеводнів та 4,5 об.% формальдегіду. Встановлено, що даний каталізатор досить хімічно активний, конверсія пропану при $T=1000\text{ K}$ складає 80%, а н-бутану – 95%.

Література

1. Yadav G.D., Newada R.K., Maniar H.G. Advances and future trends in selective oxidation catalysts: a critical review. *Catal. Sci. Technol.* 2022, 12, 7245-7269. Doi:10.1039/D2CY01322C.
2. Дзямко В.М. Перетворення пропану в формальдегід на ферум фосфаті. *Наук. Вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 2022, 2(48), 116-121. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.116-121.
3. Chu W., Luo L., Paul S., Liu Y., Khodakov A., Bordes E. Synthesis and performance of vanadium-based catalysts for the selective oxidation of light alkanes. *Catalysis Today*. 2017, 298, 145-157. Doi:10.1016/j.cattod.2017.05.004.