

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

*На правах рукопису*

ГОЛУБ НЕЛЯ ПЕТРІВНА

УДК 541.128.13:541.124

**ЗАКОНОМІРНОСТІ КАТАЛІТИЧНОГО  
ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ НА КИСЛОТНИХ  
КАТАЛІЗАТОРАХ**

**02.00.04 - Фізична хімія**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1996



Дисер 00752502 (L)

AB 35.169

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії  
Ужгородського державного університету

**НАУКОВИЙ КЕРІВНИК :** доктор хімічних наук,  
професор Гомонай Василь Іванович

**ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ :** доктор хімічних наук,  
Вольфсон Вадим Якович  
кандидат хімічних наук,  
Іщенко Олена Вікторівна


**ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ :** Львівський державний університет  
ім. І. Франка

Захист відбудеться "24" червня 1996 р. о 14<sup>00</sup> год  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.11 з хімічних  
наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка.  
(252017, м. Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет,  
велика хімічна аудиторія )

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Київського  
університету ім. Тараса Шевченка.

автореферат розіслано "22" травня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої

ради, кандидат хімічних наук, доцент  Горlach В.Ф.

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми.** Проблема пошуку додаткових джерел сировини для органічного синтезу в зв'язку з нестачею нафти, постійним зростанням її вартості на світовому ринку та енергетичною кризою потребує свого якнайшвидшого і конструктивного вирішення. Одним з таких альтернативних джерел є природний газ, з окремих компонентів якого можуть бути одержані як напівпродукти органічного синтезу (спирти, альдегіди, кислоти і т.д.), так і рідке паливо (синтетичний бензин).

Поряд з метаном, важливим компонентом природного газу є етан. Крім цього, він міститься в значних кількостях в попутних нафтових газах, в яких вміст його досягає 20-21 об.%. При переробці органічної сировини, зокрема в нафтохімії при термічному рідиннофазовому крекінгу одержується до 30 об.%, а при гідруванні вугілля - 22 об.% етану. Тому переробка етану в цінні кисневмісні продукти викликає великий як практичний, так і теоретичний інтерес.

Найбільш раціональним шляхом хімічного перетворення етану є процес його каталітичного окиснення (киснем або повітрям).

Порівняно з молекулою метану, етан характеризується більшою реакційною здатністю, що значно полегшує проблему його каталітичного перетворення і дає змогу проводити процес окиснення при значно нижчих температурах. Спектр продуктів розширюється не тільки можливістю перетворення етану введенням кисню в його молекулу, але й розривом вуглецевого ланцюгу. Серед цінних продуктів можуть бути одержані метанол, етанол, формальдегід, ацетальдегід, оцтова кислота та багато інших продуктів парціального окиснення етану.

**Мета роботи** полягала в синтезі різних за хімічним складом кислотних гетерогенних каталізаторів, дослідженні їх фізико-хімічних властивостей та вивченні характеру взаємодії етану та кисню з цими каталізаторами. А також в дослідженні окремих стадій процесу окиснення етану, які ведуть до утворення різних продуктів реакції, в тому числі і продуктів м'якого окиснення - спиртів, альдегідів, кислот різної природи та механізму цього процесу в цілому. На підставі одержаних результатів розробити критерії підбору високопродуктивних та високоселективних каталізаторів для процесу перетворення етану в цінні кисневмісні продукти.

**Наукова новизна роботи.** Синтезовані та вивчені високопродуктивні та селективні каталітичні системи для реакції окиснення етану в спирти, альдегіди та кислоти.

Досліджені основні шляхи утворення: метанолу, етанолу, формальдегіду, оцтового альдегіду, мурашиної та оцтової кислот, етилену. Проведено порівняння процесів окиснення етану та етилену на ідентичних каталізаторах в аналогічних умовах.

Виявлено і пояснено причини коксування каталізаторів при окисненні цих вуглеводнів, знайдені умови регенерації даних каталізаторів з повним збереженням їх фізико-хімічних властивостей.

Досліджено процес приробки каталізаторів, адсорбція на них етану, етилену та кисню, а також десорбція продуктів реакції до виникнення вторинних ефектів методом нестационарного каталізу, запропоновані механізми окиснення етану.

На основі одержаних результатів запропонована багатостадійна схема окислювального перетворення етану на кислотних каталізаторах та сформульовані критерії високоселективного і продуктивного каталізатору даного процесу.

**Практична цінність роботи.** В результаті проведених досліджень знайдено каталізатори та умови, які дозволяють одержувати

метанол, етанол, альдегіди, кислоти та етилен з високою продуктивністю. Максимальна селективність по метанолу - 98,6%. максимальний вихід етанолу 8,8%, метанолу - 7%, кислот - 9% (рахуючи на пропущений газ). Крім того, в конденсатах утворюється 95,6% етанолу, 76% метанолу, 100% формальдегіду. Шляхом перетворення етану одержується 26 об.% етилену.

Виявлено ряд факторів, які визначають активність і селективність каталізаторів окиснення етану.

Встановлені закономірності дають можливість прогнозувати каталізатори селективного окиснення етану в цінні кисневмісні продукти та етилен.

На захист виносяться такі положення:

1. Результати дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих простих оксидних, складних: алюмосилікатних і фосфатних систем типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , де в якості Me виступають катіони типу  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  та їх модифікованих різними промоторами зразків.

2. Оцінка гомогенної складової процесу окиснення етану на гетерогенних каталізаторах.

3. Дані вивчення закономірностей утворення спиртів, насичених альдегідів та кислот різного складу на синтезованих каталізаторах.

4. Зв'язок між фізико-хімічними властивостями поверхні оксидних систем та їх каталітичною активністю.

5. Оцінка впливу кінетичних факторів на процес окиснення етану та етилену.

6. Причини глибокого відновлення етану та етилену на деяких алюмосилікатних каталізаторах та умови їх повної регенерації.

7. Особливості перетворення етану та етилену в нестационарних умовах.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи представлені та обговорювались на Міжнародній науково-технічній конференції

"Розвиток технічної хімії в Україні" (Харків, 1995), Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії, присвяченій 90-річчю від дня народження акад. А.К. Бабка (Київ, 1995), у "Віснику" Київського університету ім. Т.Г. Шевченка, науковому семінарі кафедри фізичної хімії Київського університету ім. Тараса Шевченка, щорічних науково - практичних конференціях Ужгородського держуніверситету (1993 - 1996).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 7 наукових робіт.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, 6 розділів, заключення, висновків та списку цитованої літератури з 196 найменувань. Дисертаційна робота викладена на 170 сторінках машинописного тексту, включає 40 таблиць та 47 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У першому розділі дисертації приведено літературний огляд по проблемі селективного окиснення етану в цінні кисневмісні продукти. Проаналізовано дані робіт по парціальному перетворенню етану в спирти, альдегіди, кислоти та етилен.

У другому розділі описана методика експерименту в стаціонарних умовах, приведені основні формули для розрахунку швидкостей утворення різних речовин та методики фізико-хімічних аналізів каталізаторів, вихідних газових сумішей та продуктів реакції. Описані методи одержання чистих газів: етану та етилену і перевірка їх на чистоту, а також точність і похибка аналізів.

У третьому розділі даються методики синтезу каталізаторів, характеристики простих та складних алюмосилікатних, фосфатних оксидних систем та їх модифікованих різними промоторами зразків.

Алюмосилікатні каталізатори та їх модифіковані форми одержувалися як методами співсадження, так і нанесенням на поверхню твердих основ. В ролі промоторів простих та складних

оксидів були використані: ортофосфорна  $H_3PO_4$  та борна  $H_3BO_3$  кислоти, фосфати кобальту (від 0,5 до 20 мас.%). Промисловий зразок алумосилікату АСК(зав.)та синтезований АСК-Ц2 відрізнялися між собою вмістом оксиду алюмінію (10 та 1,6 % відповідно).

Фосфати р- і d- металів одержувались як з відповідних нітратних солей, так і сплавленням оксидів з ортофосфорною кислотою, згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Ужгородського держуніверситету.

Застосування РФ-, ДТ-, ІЧ-спектроскопічного, хімічного методів аналізу, визначення величини питомої поверхні та загальної кислотності поверхні одержаних катализаторів дало змогу здійснити всебічний аналіз каталітичних систем. Як свідчать одержані дані, склад їх до і після використання в процесі каталітичного окиснення етану та етилену не змінюється. Це свідчить про велику хімічну та термічну стабільність синтезованих катализаторів.

В процесі термічної обробки зразків катализаторів відбувається поступове зменшення інтенсивності і навіть зникнення смуг поглинання в області частот валентних та деформаційних коливань молекул води.

Проте в ІЧ-спектрах катализаторів, знятих після застосування їх в реакції окиснення етану та етилену, спостерігається розширення та зростання інтенсивності смуг поглинання в області  $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$ , характерних для води (рис. 1).

Аналіз ІЧ-спектрів одержаних катализаторів дозволив досить однозначно встановити, що молекули води, які входять до їх складу, слід віднести до адсорбованих, а не координованих.

Важливою характеристикою дисперсності досліджуваних катализаторів є величина питомої поверхні. В процесі термічної обробки спостерігається її зменшення.

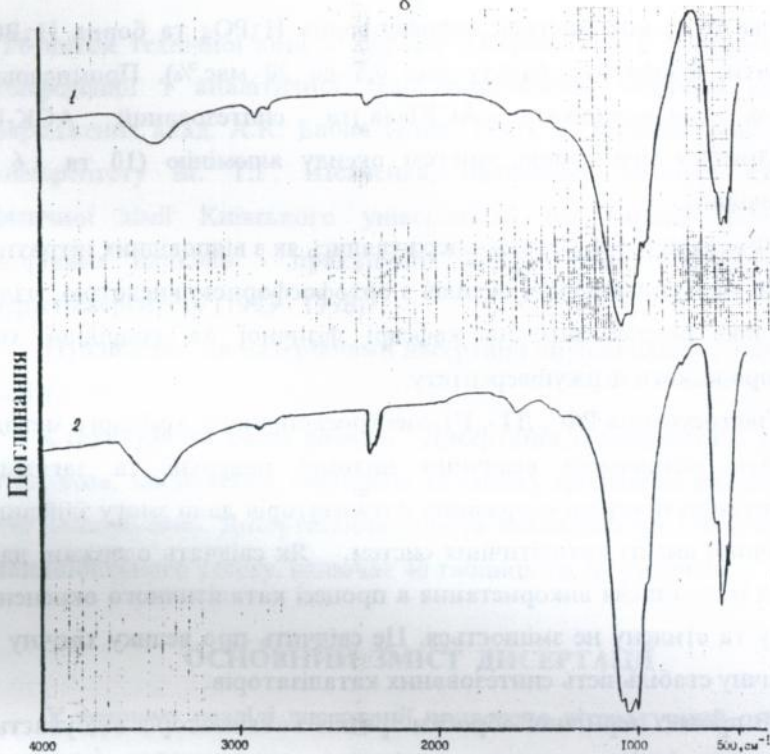


Рис.1. ІЧ-спектри пірофосфату марганцю: 1 - до реакції, 2 - після проходження каталітичної реакції.

Дослідження кислотності поверхні каталізаторів, яка суттєво впливає на їх каталітичні властивості показало, що поверхня вивчених серій каталітичних систем неоднорідна по кислотній силі функції розподілу активних центрів.

Загальна кислотність поверхні каталізаторів змінюється в широких межах (табл. 1, 2). Крім оксиду міді (II), всі каталізатори іонізують індикатори з рК від +6,8 до - 8,2. Прості оксидні каталізатори мають дуже низький рівень протонної кислотності ( $\text{CuO} - 0,0$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0,04$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,05$ ;  $\text{SiO}_2 - 4,6$   $\mu\text{моль/м}^2$ ), тоді як в алумосилікатів та деяких фосфатів величина кислотності досягає 10 - 14  $\mu\text{моль/м}^2$ , а для каталізаторів: АСК) зав.) +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  +

$\text{H}_3\text{BO}_3$  та в ряді АСК-№ 1 - АСК-№ 5 - дорівнює 15,2 - 17,5 мкмоль/м<sup>2</sup>.

Таблиця 1

## Фізико-хімічні характеристики фосфатних каталізаторів

N п/п	Каталізатор	Електронегативність $E_f$ , вНютон	Питома поверхня м <sup>2</sup> /г при T=873 К	Кислотність, мкмоль/м <sup>2</sup>
1	$\text{Mn}_7\text{P}_7\text{O}_7$	2,76	7	1,9
2	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_7$	3,5	91	0,31
3	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_7$	3,92	29	2,34
4	$\text{CrPO}_4$	6,15	66	0,45
5	$\text{FePO}_4$	7,22	12	7,43
6	$\text{Sn}_7\text{P}_7\text{O}_7$	11,12	25	15,8
7	$\text{GeP}_7\text{O}_7$	13,8	24	14,2
8	$\text{VOPO}_4$	16,8	17	8,7
9	$\text{SiP}_7\text{O}_7$	18,5	27	14,0
10	$\text{BPO}_4$	30,0	18	8,3

Кислотність взаємозв'язана з природою катіону, головним чином з його електронно-акцепторною здатністю, яка безпосередньо залежить від електронегативності даного катіону: чим вища електронегативність, тим вища електронно-акцепторна взаємодія між киснем і металом з одного боку, та киснем і фосфором з другого, тим вища сила кислотних центрів.

Аналіз одержаних даних дає можливість припустити, що саме наявність смуг, характерних для адсорбованої води, які проявляються у вигляді  $\nu(\text{OH}\dots\text{H})$  та груп  $\delta(\text{HOH})$  коливань зумовлює більш високу каталітичну активність синтезованих каталізаторів порівняно з чистими кристалічними структурами, одержаними при 1173 К. Фосфати, синтезовані в більш м'яких умовах і прожарені тільки до 873 К мають більш високу кислотність.

В четвертому розділі приводяться результати досліджень процесу окиснення етану на 31 катализаторі. Як катализатори були використані прості та складні оксиди: алюмосилікати та фосфатні системи типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , де в якості металу виступають катіони:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ .

Проведена оцінка гомогенної складової процесу окиснення етану засвідчила, що гомогенне перетворення етану починається вище 873 К. Інтенсивний розвиток процесу цієї складової одержують тільки при температурах вище 973 К. Процес дегідратування етану значно переважає над іншими процесами, вклад таких процесів як піроліз та окиснення етану до моно- та діоксиду вуглецю дуже незначний в інтервалі температур до 1023 К. Таким чином, гомогенна складова не ускладнює гетерогенний процес парціального окиснення при температурах нижче 873 К.

Вивчення кінетики перетворення етану на алюмосилікатах з різним вмістом оксиду алюмінію: АСК (зав.) (з 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) та АСК-Ц2 (з 1,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показало, що промисловий зразок алюмосилікату більше спрямовує процес перетворення етану в етилен. На синтезованому зразку алюмосилікату АСК-Ц2 над всіма іншими процесами переважає окиснення  $\text{C}_2\text{H}_6$  до  $\text{CO}$ . Склад кисневмісних конденсованих продуктів на цих катализаторах також відрізняється (табл. 2). Одержано високопродуктивний катализатор АСК (зав.), який дає змогу одержати до 9% кислот (в перерахунку на пропущений етан).

Аналіз одержаних даних підтверджує залежність природи та виходу продуктів від величини кислотності поверхні катализаторів: для реакції кислотного типу слід застосовувати алюмосилікати з вмістом оксиду алюмінію вище 5 мас.%, а в реакціях окиснення - з нижчим вмістом (від 0,1 до 4,5 мас.%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При утворенні подвійних систем з простих оксидів кислотні властивості їх поверхні посилюються в багато разів. Значне

Таблиця 2

Склад конденсату, одержаного при окисленні етану на простих оксидних та алюмосилікатних катализаторах (крім води)

T = 773 K;  $\tau = 1,5$  с; пов./ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 4

N п/п	Катализатор	Кислотність, ммоль/л <sup>2</sup>	Склад конденсату, (ваг. %)							
			CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH
1	SiO <sub>2</sub>	4,6	1,0				1,2			
2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04				4,0	12,0	40,0	6,0	38,0
3	АСК(заа.)	14,06		18,8		40,8	15,0	16,2	5,8	3,4
4	АСК-III2	5,88	40,0			8,0		20,0		32,0
5	SiO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,98	2,1			92,6	1,6	3,7		
6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,10	18,2			77,0		1,4	1,7	1,7
7	АСК(заа.)+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17,5	1,3			89,0	5,5	4,2		
8	SiO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16,14	10,3			78,0		11,6		
9	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3,22	14,1	13,3			7,8	19,1	26,7	19,1
10	SiO <sub>2</sub> +Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,6	20,1			47,0		43,0		
11	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,10	23,5			42,1		4,2	15,6	2,2
12	АСК - III2+Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	75,0							12,0
13	АСК - III2+Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +BPO <sub>4</sub>	3,10	1,1			95,7				
14	АСК - III2+BPO <sub>4</sub>	7,76	22,6			33,8				43,6
15	АСК - N 1	15,79	50,6					16,8	32,6	
16	АСК - N 2	15,66	31,2			34,9		12,5	21,4	
17	АСК - N 3	15,53	11,9			68,2		8,6	11,2	
18	АСК - N 4	15,40	15,9			57,8		3,2	10,8	4,7
19	АСК - N 5	15,31	16,7			47,5		10,1	9,1	16,7

зростання каталітичної активності спостерігається при введенні в систему фосфору, який володіє високою електронегативністю. Так промотування вихідних зразків каталізаторів ортофосфорною кислотою сприяє суттєвому сповільненню процесів дегідрування, глибокого окиснення етану та підвищенню виходу цінних кисневмісних продуктів. Спільним і важливим для цих модифікованих каталізаторів є те, що присутність фосфору в складі каталізатору зумовлює утворення та різке зростання виходу етанолу в продуктах окиснення етану, порівняно з вихідними зразками. Введення  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до складу оксиду алюмінію приводить до виникнення і формальдегіду.

Таким чином, фосфорна кислота є сильним інгібітором доокиснення цінних кисневмісних продуктів і сприяє підвищенню концентрації та селективності по спиртах і альдегідах в залежності від природи основи.

З метою кращої оцінки та порівняння дії фосфорної кислоти як промотору зразків проведені аналогічні дослідження процесу перетворення етану на каталізаторах, модифікованих борною кислотою  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , які показали, що відносно газоподібних продуктів, а саме перетворення  $\text{C}_2\text{H}_6$  в  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  процес є майже ідентичним, оскільки навіть виходи цих продуктів є близькими величинами. Проте суть модифікації каталізаторів названими кислотами полягає в утворенні зовсім різних за природою конденсованих речовин, а саме: присутність катіонів з високими значеннями електронегативності у складі складних оксидних каталізаторів зумовлює утворення з етану спиртів - катіон  $\text{V}^{3+}$  ( $-E_{\text{г}} = 30,0$  нВ) несе відповідальність за перетворення етану в метанол, а катіон  $\text{P}^{5+}$  ( $-E_{\text{г}} = 29,7$  нВ) сприяє появі етилового спирту.

Застосування фосфатів р- і d- елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва в ролі промоторів вихідних каталізаторів веде до підвищення їх активності і селективності як за рахунок покращених

структурних властивостей фосфатів, так і за рахунок зміни кислотних властивостей поверхні. З фосфатів для модифікації вибрані такі, що містять катіони різної, майже полярної електронегативності:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $-\text{E}_f(\text{Co}^{2+}) = 3,5 \text{ eV}$ ) та  $\text{VPO}_4$ .

Вдальні вибір промоторів для даної реакції можна прослідкувати, аналізуючи конденсовані продукти. Фосфат кобальту є найефективнішим промотором по формальдегіду. Промотуюча дія  $\text{VPO}_4$  спостерігається і по відношенню до спиртів, і до кислот, і до альдегідів. Модифікація ж алюмосилікату сумішшю названих фосфатів сприяє особливій інтенсифікації процесу перетворення етану в етанол, в результаті чого вміст його зростає до 95,7% в конденсаті.

Дослідження впливу кількості промотору при модифікації катализатора, попередньо обробленого  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на алюмосилікатних катализаторах з вмістом  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  від 0,5 до 20 мас.% (АСК-№1 - АСК-№5) показує, що з підвищенням кількості нанесеного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  процес дегідратування етану поступово переважає над процесом утворення  $\text{CO}$ . Виходи ж вуглекислого газу поступово зменшуються практично до слідових кількостей. В результаті було одержано вискоєфективній катализатор (АСК-№2), який дає змогу досягти максимального виходу  $\text{CH}_2\text{O}$  - 5,3% (на пропущеній етан).

На катализаторах, які володіють високою кислотністю ( $\text{pK} > 15 \text{ мкмоль/м}^2$ ) спостерігається паралельно з процесами глибокого та парціального окиснення етану, проходження процесів глибокого відновлення  $\text{C}_2\text{H}_6$  до чистого вуглецю. Проте нанесення 5 і більше мас.% промотору  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  на поверхню алюмосилікату сприяє різкому сповільненню коксування названих катализаторів. Регенерація ж таких зразків протягом 2-х годин в потоці повітря при 823 К сприяє повному відновленню хімічного складу і всіх фізико-хімічних властивостей цих катализаторів.

Основними продуктами окиснення етану на чистих фосфатних катализаторах типу  $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$ , де в якості Me - p- і d- елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва, як і на алюмосилікатах є різні за природою спирти, альдегіди, кислоти, етилен та CO, CO<sub>2</sub>. Проте процеси перетворення етану відбувається на цих катализаторах за різними механізмами, які залежать від таких факторів як природа катіону металу, зв'язаного з фосфатним аніоном, кислотність поверхні зразка і т.д. Варіюючи та підбираючи катализатор з певним катіоном металу, користуючись певним значенням кислотності катализатору, можна одержати необхідні цільові продукти.

Серед фосфатів одержані високопродуктивні та високоселективні катализатори по спиртах: CrPO<sub>4</sub> - по етанолу (8,8%), Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - по метанолу (7%) на пропущений етан, при 773 К, τ = 1,5 с. Фосфат бору володіє 100% селективністю по метанолу та формальдегіду. Всі інші фосфатні катализатори сприяють утворенню в конденсаті етанолу, вміст якого дуже високий (від 67,7 до 93,7%). Формальдегід утворюється практично на всіх катализаторах, за винятком VOPO<sub>4</sub>, ацетальдегід - на фосфатах нікелю та германію (паралельно з CH<sub>2</sub>O), а також ціла гама кислот: від мурашиної до масляної, проте на більшості фосфатів CH<sub>3</sub>COOH переважає над вмістом інших. Паралельно з цим, всі фосфати металів, крім BPO<sub>4</sub>, сприяють ще й утворенню етилену, вихід якого корелює з природою катіону металу. Максимальна кількість C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> одержується на VOPO<sub>4</sub> (26 об.%). Таким чином досліджені оксидні, алюмосилікатні та фосфатні катализатори можна віднести до однотипних систем.

Між складом катализатору, кислотністю його поверхні, природою та виходом цінних продуктів існує певна закономірність. Катализатори з низькою кислотністю сприяють утворенню спиртів, з середньою - альдегідів та етилену, з високою кислотністю - утворенню кислот.

В п'ятому розділі розглянуто і проаналізовано кінетичні закономірності перетворення етану на каталізаторах:  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{VPO}_4$  та АСК-Ц2 +  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  та вплив різних факторів: температури каталізу, часу контактування, вмісту кисню та етану у вихідній газовій суміші, вплив етилену на процес окиснення.

Встановлено, що на кислотних каталізаторах процес парціального гетерогенного перетворення етану з помітною швидкістю протікає в інтервалі температур 623 - 823 К та часах контактування 0,3 - 2,25 с.

Оптимальними умовами максимальних виходів цінних кисневмісних продуктів для процесу окиснення етану є: температура 773 К, час контактування 1,5 с. На рис. 2 зображені кінетичні криві утворення спиртів з етану на деяких фосфатних каталізаторах. Максимальний вихід спиртів досягається тільки при строго еквівалентному співвідношенні у вихідній газовій суміші кисню та етану 1:1.

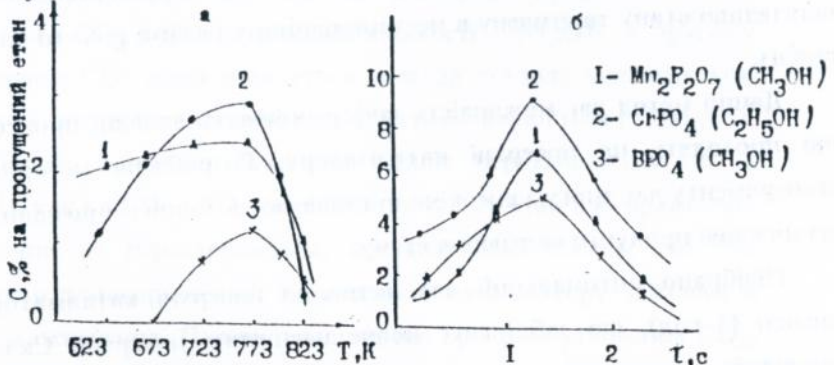


Рис. 2. Залежність виходу спиртів при окисненні етану від: а - температури ( $\tau_{\text{конт.}} = 2,25$  с); б - часу контактування ( $T = 773$  К) на фосфатних каталізаторах (пов./ $\text{C}_2\text{H}_6 = 4$ ).

Дослідження процесів перетворення етану та етилену в ідентичних умовах на одних і тих же каталізаторах показали, що етилен не завжди є проміжною сполукою перетворення етану у кінцеві продукти, наприклад, як це має місце на  $\text{CrPO}_4$  (рис.3).

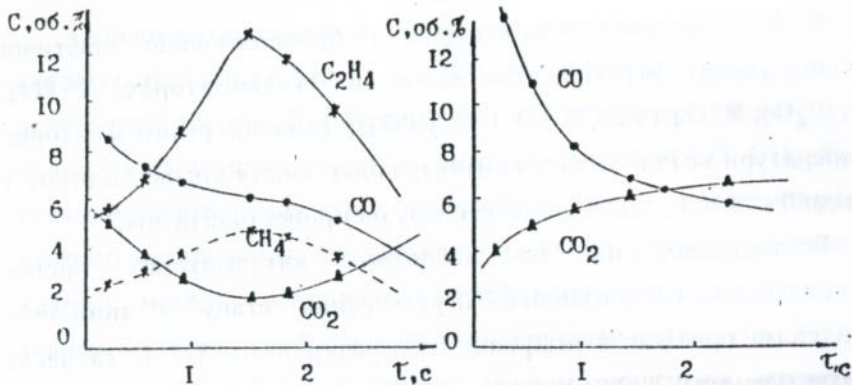


Рис. 3. Вплив часу контактування на вихід газоподібних продуктів окиснення етану (а) та етилену (б) на  $CrPO_4$  ( $T = 773$  К, пов./вуглеводень = 4).

В шостому розділі розглядаються різні точки зору на первинні акти взаємодії алкану з киснем, форми кінетики, імовірні кінетичні моделі і механізми окиснення вуглеводню ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ), описана методика експерименту в нестационарних умовах імпульсним хроматографічним методом, приведені дані досліджень по окисненню етану та етилену в нестационарному режимі роботи та їх аналіз.

Даний метод дає можливість диференціювати складні процеси, що проходять на поверхні каталізатору. Розроблена методика експерименту дає змогу з високою чутливістю та точністю розділити всі можливі продукти окиснення етану.

Підбрано оптимальний час активації поверхні каталізатору киснем (3 год), що забезпечує повне наплення поверхні. Склад продуктів, одержаних при подачі на окисненню поверхню каталізатору етану та етилену (табл. 3) також свідчить, що етилен не завжди є проміжною сполукою між етаном та продуктами його перетворення. Так етанол утворюється безпосередньо з етану на фосфаті хрому. На  $Mn_2P_2O_7$ ,  $VPO_4$ , АСК-Ц2 +  $Co_3(PO_4)_2$  та  $Fe_2O_3$  етилен є проміжною ланкою в утворенні спиртів при окисненні етану.



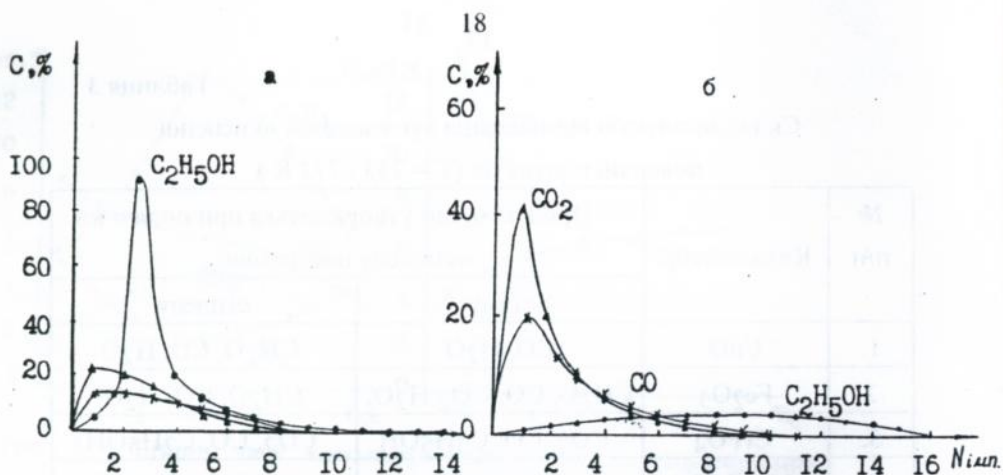


Рис. 4. Залежність концентрації продуктів перетворення етану (а) та етилену (б) на окисненій поверхні  $\text{CrPO}_4$  від номеру імпульсу ( $T=773 \text{ K}$ ).

а етиловий спирт не досягає і 10-ї частини тієї концентрації, що утворюється з етану. Така картина перетворення етану і етилену на окисненій поверхні  $\text{CrPO}_4$ , що приведена в залежності від номеру імпульсу поданого вуглеводню, пояснюється наявністю на поверхні каталізатору різних по природі форм кисню: найбільш активний, слабо зв'язаний з поверхнею кисень окислює етан в  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ , а продукт м'якого окиснення - етиловий спирт утворюється з участю менш активного, більш зв'язаного з поверхнею  $\text{Me-O}$  кисню. Після подачі 15-го імпульсу етану, поверхня каталізатору повністю відновлена ( $Z$  - центри) і практично не містить  $\text{ZO}$  - центрів.

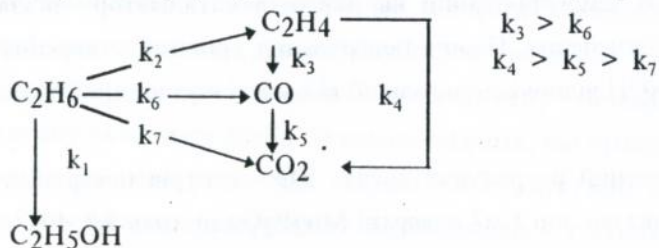


Рис. 5. Схема перетворення етану на  $\text{CrPO}_4$ .

Відмінність в ході кривих утворення продуктів реакції з етану та етилену свідчить про те, що на катализаторі  $\text{CrPO}_4$  має місце схема перетворення (рис.5).

В той же час на катализаторі  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  спостерігається зовсім ін-

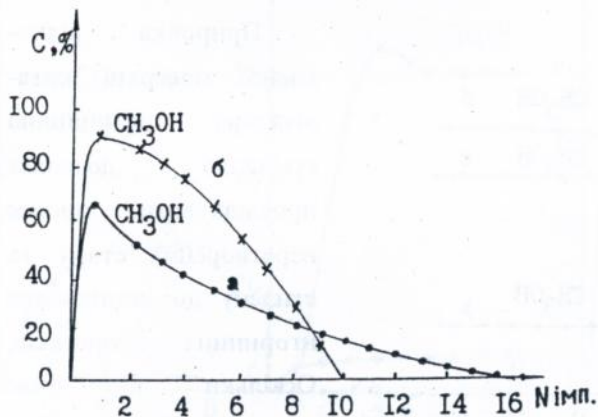
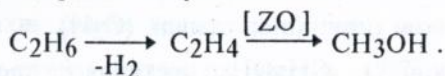


Рис. 6. Залежність концентрації продуктів перетворення етану (а) та етилену (б) від номеру імпульсу на окисненій поверхні  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $T=773\text{ K}$ ).

ший механізм. Як при подачі 1-го імпульсу етану, так і етилену досягається практично повне перетворення в метанол в обох випадках. При подачі слідуючих імпульсів  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{C}_2\text{H}_4$  криві утворення  $\text{CH}_3\text{OH}$  мають однаковий хід. Пояснення

такому може бути лише одне - в обох випадках метанол утворюється з одного і того ж вуглеводню. Таким проміжним продуктом може бути лише  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Той факт, що з етилену в перших імпульсах утворюється в більших кількостях  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис.6, б), ніж з етану (рис. 6, а), свідчить про те, що на фосфаті марганцю має місце така послідовність у перетворенні етану в метанол :



Перетворення вуглеводню на  $\text{VPO}_4$  та  $\text{AsK-Ц2} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  також свідчить про те, що поверхні цих катализаторів містять різні форми активного кисню і що етилен є проміжною ланкою в перетворенні етану в спирт. Утворення різних кислот на  $\text{VPO}_4$

(НСООН) та на АСК-Ц2 +  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) і аналіз одержаних даних дає підстави зробити висновок, що природа адсорбційних центрів, на яких утворюється мурашина кислота, відрізняється від природи центрів, на яких утворюється оцтова кислота.

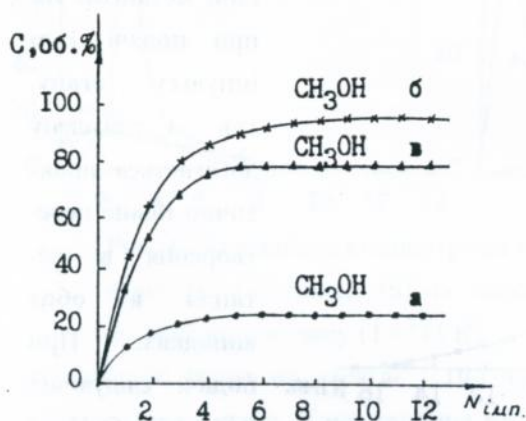


Рис. 7. Залежність концентрації продуктів перетворення реакційних сумішей: а - (98%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 2% повітря), б - (20%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 80% повітря), в - (20%  $\text{C}_2\text{H}_4$  + 80% повітря) від номеру імпульсу на відновленій поверхні  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $T=773$  К).

подібного кисню реакційної суміші, що подається. Аналіз одержаних даних підтверджує, що спочатку проходить адсорбція  $\text{O}_2$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$  на поверхні катализатора, наприклад на  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . При послідовних подачах імпульсів реакційної суміші ( $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ ) концентрація продукту реакції -  $\text{CH}_3\text{OH}$  поступово зростає, досягаючи максимального значення після 12-го імпульсу, при цьому процес перетворення етану переходить в стаціонарний режим, і після подачі наступних імпульсів на поверхню  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , концентрація метанолу вже не змінюється (рис. 7).

Приробка відновленої поверхні катализатора реакційною сумішшю дозволяє прослідкувати процес перетворення етану та етилену до виникнення вторинних процесів. Оскільки під час попередньої обробки поверхні воднем весь активний кисень знімається; то формування активних каталітичних центрів на поверхні катализаторів відбувається з участю газо-

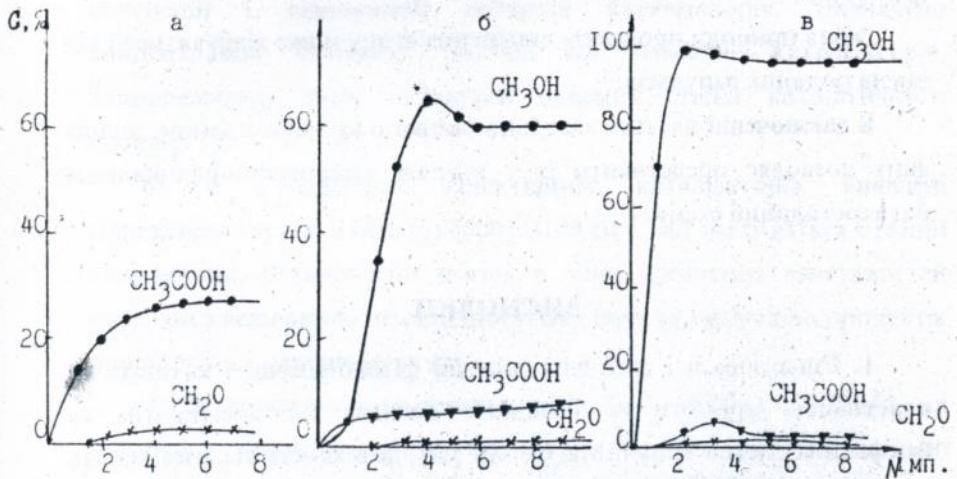


Рис. 8. Залежність концентрації продуктів перетворення реакційних сумішей: а - (98% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 2% повітря), б - (20% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 80% повітря), в - (20% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 80% повітря) від номеру імпульсу на відновленій поверхні АСК-Ц2 + Со<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (T=773 К).

Цікавим є і той факт, що природа продуктів каталітичного перетворення етану на окисненій і відновленій поверхнях може бути різною. Так, при подачі імпульсів етану на окиснену поверхню АСК - Ц 2 + Со<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> каталізатору, між 3-ім і 10-м імпульсами продуктами окиснення є СН<sub>3</sub>ОН, СН<sub>3</sub>СООН і СН<sub>2</sub>О. На відновленій поверхні цього каталізатору при подачі реакційної суміші, багатій на етан і бідній на кисень (98% С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> і 0,4% О<sub>2</sub>) утворюються тільки СН<sub>3</sub>СООН, СН<sub>2</sub>О, а метилового спирту немає серед продуктів навіть після досягнення стаціонарного режиму реакції (рис. 8, а). Якщо ж взяти реакційну суміш з більш високою концентрацією кисню (20% О<sub>2</sub> + 20% С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>), то вже з другого

імпульсу концентрація метилового спирту майже на порядок вища, ніж концентрація  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$ , а після 4-го імпульсу цей продукт утворюється в переважній більшості порівняно з іншими (рис.8, б).

Зміна природи продуктів окиснення етану може відбуватися і від числа поданих імпульсів.

В заключенні дається загальна оцінка одержаним даним, аналіз яких дозволяє представити їх у вигляді гетерогенно-радикальної багатостадійної схеми.

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовані і детально вивчені фізико-хімічні і каталітичні властивості простих та складних оксидів: алюмосилікатів та фосфатних систем типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , де в якості Me виступають катіони типу  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ .

2. Встановлено, що нижче 873 К процес окиснення етану є чисто гетерогенним процесом і гомогенна складова не ускладнює каталітичний процес.

3. Досліджено кінетичні закономірності перетворення етану різними методами в стаціонарних та нестаціонарних умовах в широкому інтервалі зміни умов реакції та роль етилену в утворенні різних продуктів: спиртів, альдегідів, кислот та етилену з етану. Максимальний вихід спиртів досягається при строго еквівалентних кількостях етану та кисню у вихідній газовій суміші, тобто при співвідношенні концентрацій  $[\text{C}_2\text{H}_6]/[\text{O}_2] = 1$ .

4. Методом нестаціонарного каталізу доведено, що склад продуктів відновлення етаном та етиленом окисненої поверхні каталізатору може співпадати або відрізнятися. Показано, що в утворенні продуктів глибокого окиснення ( $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ) приймає участь слабо зв'язаний з поверхнею каталізатору кисень, а за

утворення продуктів парціального окиснення несе відповідальність міцно зв'язаній кисень.

5. Досліджено природу і склад продуктів, що утворюються на окисненій і відновленій поверхні каталізаторів. Визначено концентрацію активних центрів на поверхні каталізаторів. Запропоновано різні механізми окремих стадій каталітичного процесу.

6. В ІЧ-спектрах селективних каталізаторів виявлені гідроксильні групи в області  $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$ , які знаходяться в різній координації. Встановлено зв'язок в зміні кислотних властивостей поверхні з величиною інтенсивності цих смуг та природою продуктів парціального окиснення етану.

7. Встановлено промотуючу роль іонів  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  на утворення різних продуктів окиснення та дані рекомендації по впровадженню високоселективних каталізаторів на їх основі.

8. Запропоновані високопродуктивні та високоселективні каталізатори окиснення етану в метанол ( $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), етанол ( $\text{CrPO}_4$ ), формальдегід ( $\text{АСК-Ц2} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ), масляну кислоту ( $\text{АСК-Ц2} + \text{VPO}_4$ ). Фосфат бору володіє 100% селективністю по метанолу та формальдегіду. Марганцевофосфатний каталізатор дає можливість одержати 7% метанолу, фосфат хрому - 8,8% етанолу,  $\text{АСК-Ц2} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  - 3,6% формальдегіду, АСК(зав.)- 9% кислот (в перерахунку на пропущений етан). Крім того, можна одержати до 26 об.% етилену шляхом окиснення етану на  $\text{VOPO}_4$ .

#### **Основні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:**

1. Гомонай В.І., Голуб Н.П. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення n-алканів // Наук. допов.: Всеукраїнська конф. з аналіт. хімії, присв. 90-річчю від дня народж. акад. А.К. Бабка.- Київ, 18-21 вересня 1995 р.- Київ, 1995.- с. 116 - 117.

2. Гомонай В.И., Голуб Н.П. Перспективы каталитического превращения этана // Матер. допов.: Міжнародна науково-технічна конференція "Розвиток технічної хімії в Україні", Харків, 8 - 10 листопада 1995 р.- Харків, 1995.- т. 1.- с. 40 - 41.

3. Деякі особливості перетворення етану на фосфаті нікелю/ Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Болдірєва Н.О. // Вісник Київського університету.- 1996. - с. 3 - 6.

4. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Болдірєва Н.О. Кінетика окислення етану в нестационарних умовах // Вісник Київського університету.- 1996.- с. 6-10.

5. Секереш К.Ю., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Дослідження фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності фосфату нікелю.- 1995, № 778.- Ук 95, деп. в ДНТБ України.

6. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Деякі особливості перетворення етану на фосфаті нікелю.-1995, № 1262.- Ук 95, деп. в ДНТБ України.

7. Голуб Н.П., Гомонай В.И. Особенности превращения этана на оксидах железа и меди в нестационарных условиях.-1995, № 2141.- Ук 95, деп. в ДНТБ України.

## SUMMARY

Holub N.P, Regularities of ethane catalitic oxidation by acid catalists. Dissertation for the Degree of Candidate of Chemical Sciences, speciality: 02.00.04 - Physical Chemistry, Taras Shevchenko Kiyiv University, Kiyiv, 1996.

Physico-chemical characteristics of simple and compound oxid: alumosilicate, phosphate and modoficated with different promotors catalitic systems were synthesized and studied. Reactions of ethane catalitic transformation by oxid catalists with oxigene availability have been studied. Optimal conditions of spirits, aldehydes, acids obtaining by means of ethane and ethylene oxidation have been determined; stages of

reaction products formation were investigated. By means of catalysts modifying the possibility of ethane oxidation target products obtaining have been shown. There have been studied the reasons of deep ethane reduction by some catalists and the ways of their total regeneration. The scheme of heterogeneous ethane oxidation mechanism is offered based on the results obtained. Investigation results can be used for further perfection of the highselective ethane partial oxidation catalists.

### АННОТАЦИЯ

Голуб Н.П. Закономерности каталитического окисления этана на кислотных катализаторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук в виде рукописи по специальности 02.00.04 - физическая химия, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1996.

Синтезированы и исследованы физико-химические свойства простых и сложных оксидных: алумосиликатных, фосфатных и модифицированных различными промоторами каталитических систем. Изучены реакции каталитического превращения этана на оксидных катализаторах в присутствии кислорода. Установлены оптимальные условия получения спиртов, альдегидов, кислот путем окисления этана и этилена; исследованы стадии образования продуктов реакции. Путем модифицирования катализаторов показана возможность получения определенных целевых продуктов окисления этана. Исследованы причины глубокого восстановления этана на некоторых катализаторах и пути их полной регенерации. На основании полученных результатов предложена схема механизма гетерогенного окисления этана. Результаты исследований могут быть использованы для дальнейшего усовершенствования высокоселективных катализаторов парциального окисления этана.

**Ключові слова:** синтез, фізико-хімічні властивості, кислотність, електронегативність, кінетика, окиснення, етан, етилен, спирти, альдегіди, кислоти, катализатор.





436539

AB 35.169

**AB 35.169**