УДК 541.128.13:541.124

Дзямко В.М., к.х.н., доц.; **Гомонай В.І.,** д.х.н., проф.

РОЛЬ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ПРОПАНУ ТА ПРОПІЛЕНУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: dzyamko.v@azet.sk

Основним завданням теорії каталізу є проблема передбачення каталітичної дії. Найбільш доцільним і реальним шляхом розв'язку проблеми служить пошук та теоретичне обґрунтування окремих закономірностей певних класів і типів каталітичних процесів, встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями поверхні, її кристалохімічною будовою і каталітичною активністю та селективністю [1].

Не менш важливим завданням теорії гетерогенного каталізу є розкриття глибокого механізму каталітичної дії на атомно-молекулярному рівні. Його розв'язок включає встановлення складу, структури та елементарного складу активної ділянки поверхні, яка взаємодіє з реагентами [2].

Дослідженню реакції гетерогенно-каталітичного окиснення пропілену присвячена більша кількість робіт [3-6] порівняно з іншими C_1-C_3 вуглеводнями, що пов'язане з практичним значенням реакції, а також можливістю дослідження на даному об'єкті багатьох принципових проблем [7-9]. У той же час кількість робіт по гетерогенно-каталітичному окисненню пропану досить обмежена.

Метою даної роботи було вивчення процесу окиснення пропану та пропілену на однотипних каталізаторах типу простих оксидів металів.

Експериментальна частина

Кінетичні досліди проводили в проточному реакторі з «гартуванням» продуктів реакції при температурах 473-573 К, а також імпульсним мікрокаталітичним методом. У ролі окисника використовували кисень повітря, причому, концентрація вуглеводню у вихідній суміші становила 20%. Продукти каталітичного перетворення вуглеводнів визначали хроматографічно [10].

Результати дослідження та їх обговорення

Кінетичні характеристики окиснення пропану на простих оксидних каталізаторах в значній мірі співпадають з кінетичними характеристиками окиснення пропілену: в області температур 420-570 К продуктами окиснення є акролеїн, оксид етилену та вуглекислий газ. На рис. 1 представлені криві залежності селективностей по цих продуктах від температури при окисненні пропану на оксиді Купруму в проточному реакторі. При температурі 473 К селективність по оксиду етилену (2) та акролеїну (1) приблизно однакова і рівна 33%, а по CO_2 – дещо нижча. Підвищення температури сприяє зростанню селективності по оксиду етилену до 35% при 523 К, після чого спостерігається різкий спад селективності практично до нуля при 573 К. Селективність по акролеїну проходить через максимум при Т=473 К, після чого також знижується по мірі зростання температури. Максимум на кривій селективності по оксиду етилену (2) співпадає з максимумом на кривій селективності утворення пропілену (4).

Хоча максимальна селективність по акролеїну та оксиду етилену досягає більше 30%, а сумарна по цих продуктах – більше 60%, однак ступінь конверсії пропану в цих умовах рівний кільком відсоткам. При більш високій конверсії пропану переважає глибоке окиснення у вуглекислий газ [11]. Хід кінетичних кривих утворення акролеїну від температури при окисленні пропілену на тому ж оксиді Купруму практично мало відрізняється від ходу кривих на рис. 1.

© Дзямко В.М., Гомонай В.І.

Тільки крива селективності по CO_2 в цьому випадку не має максимуму, а експоненціально зростає при зростанні температури. На інших оксидних каталізаторах в аналогічних умовах були одержані дані, які вказують на те, що окиснення пропану та пропілену протікає однаково. Більше того, сумарна селективність по акролеїну та оксиду етилену при досягненні однакової швидкості сумарного процесу задовільно узгоджується з кінетичними характеристиками, приведеними в табл. 33 роботи [7].

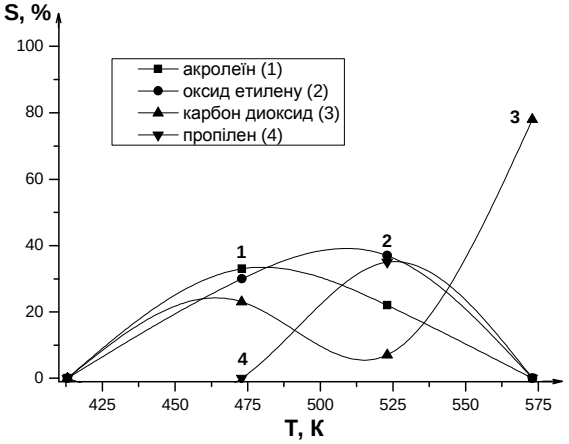
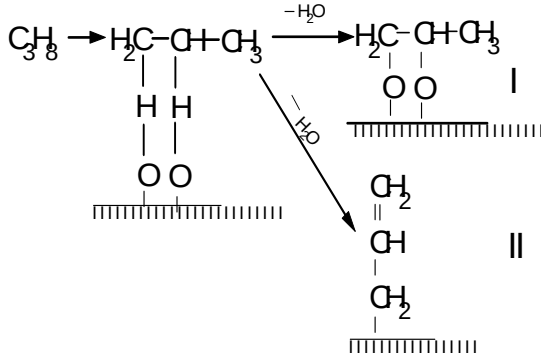


Рис. 1. Залежність селективності по акролеїну (1), оксиду етилену (2), CO_2 (3) та пропілену (4) від температури при окисненні пропану на оксиді міді. $[C_3H_8]$=20%, [повітря] = 80%, τ = 0.17 с.

Хід кривих на рис. 1, а також близький склад продуктів окиснення пропану та пропілену вказує на те, що в даному випадку пропілен є проміжним продуктом каталітичного перетворення пропану. Аналіз даних, одержаних в даній роботі, а також літературних даних дає можливість припустити, що напрям каталітичного процесу залежить від хемосорбованої форми пропілену на поверхні оксидів. Пропан та пропілен утворюють одні і ті ж поверхневі структури:



Первинний акт адсорбції пропану включає розрив (С–Н)-зв'язку і утворення алільного комплексу шляхом зв'язування водню з киснем і утворенням ОН-груп. Перший комплекс, який містить два атоми Оксигену, може легко перетворюватися в карбонатно-карбоксилатний комплекс, який веде до утворення CO_2.

Переважне утворення комплексу типу I з двома атомами Оксигену має місце при адсорбції пропану, який значно легше окислюється в CO_2, ніж пропілен. Напевне, пропілен адсорбується легше у вигляді несиметричного алільного комплексу II, який зв'язаний з каталізатором єдиним σ-зв'язком перпендикулярно до поверхні. При термодесорбції σ-алільних комплексів у газову фазу виділяється акролеїн та пропілен. Відповідність швидкостей та селективностей при каталізі та відновленні поверхні оксидів пропаном та пропіленом, яка спостерігається на практиці, а також утворення акролеїну при десорбції адсорбованого пропілену вказує на участь в реакції атомарних іонів поверхневого Оксигену каталізатору.

Крім сказаного, ряд авторів допускає утворення міцнозв'язаної форми хемосорбованого пропілену у вигляді π-алільного комплексу, який адсорбується не одним, а двома зв'язками і розміщений паралельно до поверхні. Оскільки ця міцнозв'язана форма усувається з поверхні лише при підвищених температурах (вище 573 К), то природно вважати, що вона приводить до утворення продуктів глибокого окиснення. Слабозв'язаний пропілен у формі II (максимум десорбції відповідає 380±20 К) приводить до утворення продуктів м'якого окиснення. Враховуючи, що форма II утворюється на каталізаторах в достатньо великих кількостях вже при низьких температурах, то в цьому температурному інтервалі повинно проходити вибіркове окиснення пропілену практично зі 100% селективністю. Цей наслідок повністю справджується: при впуску імпульсів $C_3H_6 – O_2$ (1:1) на каталізатори CuO, CuO–MgO і Cr_2O_3 при 350-390 К спостерігається окиснення пропілену в акролеїн зі 100% вибірковістю.

У роботі [12] було показано, що існує відповідний зв'язок між довжинами зв'язків

Me–O в складних оксидах і селективністю утворення альдегідів при окисненні пропану та н-бутану. Очевидно, це свідчить про деяку відповідність геометричних факторів на поверхні каталізатору (активних центрів адсорбції) та геометрією адсорбованої молекули. На рис. 2 представлені дані селективності по акролеїну простих оксидів (табл. 33 роботи [7]) як функція міжатомних відстаней Me–O в цих оксидах.

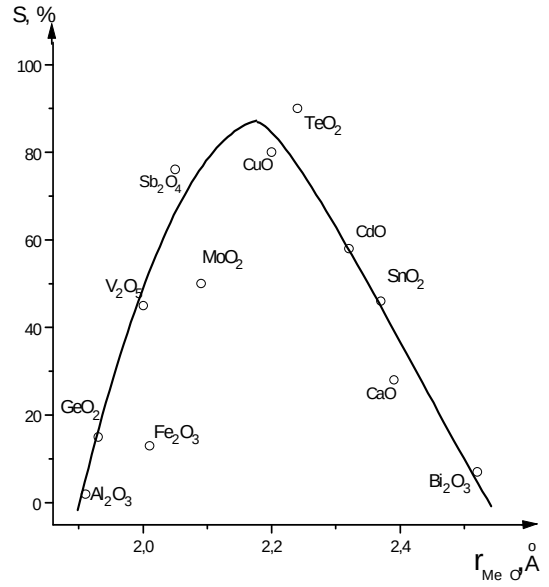


Рис. 2. Зв'язок селективності по акролеїну з міжатомними відстанями Me–O в оксидах [7].

З рисунку видно, що дані задовільно розміщуються на криву з максимумом, на вершині якого знаходяться каталізатори CuO, Sb_2O_4 і TeO_2, селективність яких по акролеїну досягає 80% і вище. Максимуму відповідають оксиди, в яких міжатомна відстань рівна r_{Me-O} = 2.20 Å. Ця відстань співпадає з довжиною π-зв'язку в молекулі пропілену.

Таке співпадання геометрії активних центрів і адсорбованої молекули може трактуватися на користь того, що в акролеїн перетворюється пропілен, який хемосорбується у вигляді міцнозв'язаної форми, а не у вигляді форми II (σ-алільної).

Протиріччя, яке виникає на перший погляд, може бути пояснено слідуючим чином. На всіх каталізаторах, які представлені на рис. 2, відповідна сумарна швидкість процесу, при якій визначалась селективність по акролеїну, лежала в межах 473-783 К, тобто значно вище тієї температури, при якій пропілен сорбований у вигляді слабозв'язаної форми (383 К). Іншими словами, в області температур, в яких визначалась швидкість процесу, не може існувати пропілен у вигляді форми II, так як вона в цих умовах руйнується. Але тоді слід допустити, що її міцнохемосорбований пропілен може перетворюватися в акролеїн – продукт м'якого окиснення, хоча і не зі 100% вибірковістю.

Таким чином, як і у випадку окиснення пропану на фосфатних каталізаторах, так і при окиснені пропілену на простих оксидах спостерігається кореляція між геометричними факторами в будові активних центрів поверхні, будові проміжного комплексу та вибірковістю по продуктах м'якого окиснення.

Висновки

Встановлено, що на простих оксидних каталізаторах окиснення пропану та пропілену протікає однаково. Близький склад, а також кінетика утворення продуктів окиснення пропану та пропілену вказує на те, що в даному випадку пропілен є проміжним продуктом каталітичного перетворення пропану.

За результатами експерименту, а також на основі літературних даних було показано, що напрям каталітичного процесу окиснення пропану та пропілену залежить від хемосорбованої форми пропілену на поверхні каталізатору. В утворенні кисневмісних продуктів бере участь поверхневий Оксисен каталізаторів.

Показано наявність кореляції між геометричною будовою поверхні каталізатору і вибірковістю по продуктах м'якого окиснення пропану та пропілену на простих оксидах.

Список використаних джерел

1. Гончарук В.В. Физико-химические основы гетерогенного кислотно-основного катализа. *Катализ и катализаторы*. 1989, 26, 34–44.
2. Струтинська Л.Т, Михайловський В.Я. Особливості механізму гетерогенного каталітичного окиснення газоподібних вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006, 7(2), 307–312.

3. Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Мещеряков В.Д. Особенности кинетики реакции окиления пропилена на многокомпонентных оксидных катализаторах. *Кинетика и катализ.* 1991, 32(6), 1392–1398.
4. Мурадян А.А., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. Роль радикалов в процессе окисления CH_4, C_3H_8, C_3H_6 и C_4H_{10} на CuO. *Хим. физ.* 1991, 10(10), 1326–1330.
5. Гайдай Н.А., Гудков В.С., Киперман С.Л. Исследование закономерностей окисления пропилена и его смеси с изобутиленом на платиновом катализаторе методом отклика. *Кинетика и катализ*. 1994, 35, 87–90.
6. Dzyamko V. Regularities of Formaldehyde Derivation from propane and propylene on Iron Phosphate. *Transactions of the Universities of Kosice*. 2000, 4, 8–12.
7. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: *Наукова думка*, 1978. С. 105.
8. Dzyamko V. Catalytical Properties of Alumo-silicate Catalysts in Propane Oxidation Reaction. *Transactions of the Universities of Kosice.* 2001, 1, 56–60.
9. Дзямко В.М., Гомонай В.І. Парціальне каталітичне окиснення C_3-C_4 вуглеводнів на фосфаті хрому. Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». 2014, 1(31), 64–67.
10. Гомонай В.І., Осійський Е.Й., Дзямко В.М., Голуб Н.П. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення C_1-C_4 вуглеводнів. *І Західноукраїнський симпозіум з адсорбції та хроматографії. Львів, Україна.* 1997, С. 71–74.
11. Дзямко В.М. Особливості перетворення пропану на оксидних каталізаторах: *Дис. … канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ,* 1995.
12. Гомонай В.И. Закономерности подбора катализаторов селективного окисления нормальных алканов. *Катализ и катализаторы*. 1989, 26, 52–63.

Стаття надійшла до редакції: 15.09.2016.

THE ROLE OF CATALYSTS STRUCTURE REGULARITIES WHEN OXYDISING PROPANE AND PROPYLENE

Dzyamko V.M., Gomonay V.I.

The reaction of catalytical oxidation of propane and propylene on simple oxide catalysts is studied. Among the numerous catalysts, copper oxide calls forth a certain interest as the catalyst of propane and propylene partial oxidation. The kinetik regularities of its hydrocarbons catalytic transformation into CuO have been investigated. The similarities in the named hydrocarbons oxidation mechanisms are shown. The fact that propylene is a mediator compound when oxidising propane on simple oxides. The presence of correlation between the geometrical structure of the catalysts surface and by selectivity on foods of soft oxidation of propane and propylene on simple oxides is shown. The articles experimental data is supported by numerous facts in the literature.