

УДК 541.128.5:541.124

Дзямко В.М., к.х.н., доц.

ПАРЦІАЛЬНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПРОПАНУ НА АЛЮМОСИЛІКАТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

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

У науковій літературі питання одержання високо селективних алюмосилікатних каталізаторів пов'язано із вивченням впливу на каталітичну активність алюмосилікатів природи активних центрів (кислотності їх поверхні). У деяких випадках спостерігалася лінійна залежність між величиною кислотності і каталітичною активністю. У свою чергу, кислотність алюмосилікатів суттєво залежить від способу їх приготування. При приготуванні алюмосилікатів спільним співосадженням із збільшенням вмісту Al_2O_3 від 0.1 до 1.0 %, концентрація кислотних центрів зростає пропорційно вмісту оксиду алюмінію. При подальшому збільшенні вмісту оксиду алюмінію концентрація кислотних центрів зростала повільніше, а при вмісті Al_2O_3 більшому як 75 % концентрація кислотних центрів зменшувалася. У даній роботі синтезовано та досліджено фізичні і хімічні властивості п'яти алюмосилікатних каталізаторів з різним вмістом оксиду алюмінію в них. З метою виявлення впливу активних центрів алюмосилікатів на каталітичний процес була вивчена реакція окиснення пропану киснем повітря. Продуктами перетворення пропану на всіх зразках алюмосилікатів були: формальдегід, оцтова кислота, CO, CO_2 , C_3H_6 , H_2 , H_2O , а також у слідових кількостях зафіксований оцтовий альдегід. При високих температурах (вище 770 K) у невеликих кількостях зафіксовані CH_4 і C_2H_4 . Показана можливість одержання формальдегіду та оцтової кислоти з високим ступенем селективності. Активність каталізаторів досліджуваної реакції пов'язується з вмістом оксиду алюмінію в них і кислотністю поверхні. Зроблено припущення про можливість утворення формальдегіду та оцтової кислоти на різних активних центрах поверхні каталізаторів. На основі експериментальних досліджень та літературних даних запропонована схема окиснення пропану на алюмосилікатних каталізаторах.

Ключові слова: каталізатор; окиснення; пропан; формальдегід; оцтова кислота; активні центри; кислотність поверхні; енергія активації адсорбції.

У літературі є велика кількість досліджень, в яких розглядаються питання приготування високо селективних алюмосилікатних каталізаторів, огляд яких зроблено у працях [1-3]. Серед наукових проблем, які широко досліджувалися у різних країнах, потрібно відмітити дослідження природи активних центрів алюмосилікатів у різних каталітичних процесах [4-7]. Відмічається, що фізико-хімічні і каталітичні властивості алюмосилікатів залежать навіть від таких факторів, як порядок зливання розчинів під час їх приготування [8, 9], а також швидкості перемішування розчинів і т.п. Тому цілком нормально, що навіть за відомою методикою дуже важко приготувати два однакові за фізико-хімічними і каталітичними властивостями зразки алюмосилікату.

Каталітична активність алюмосилікатів зв'язується більшістю дослідників з кислотністю їх поверхні [7, 10]. У деяких випадках спостерігалася лінійна залежність між величиною кислотності і каталітичною активністю.

У свою чергу, кислотність алюмосилікатів суттєво залежить від способу їх приготування. При приготуванні алюмосилікатів спільним співосадженням із збільшенням вмісту Al_2O_3 від 0.1 до 1.0 %, концентрація кислотних центрів зростає пропорційно вмісту оксиду алюмінію. При подальшому збільшенні вмісту оксиду алюмінію концентрація кислотних центрів зростала повільніше, а при вмісті Al_2O_3 більшому як 75 % концентрація кислотних центрів зменшувалася.

З приведенного невеликого огляду ми бачимо, що каталітичні властивості алюмосилікатів визначаються сукупністю фізико-хімічних властивостей, серед яких у більшості випадків кислотність поверхні виступає на першому місці як одна із термодинамічних характеристик.

Метою даного дослідження було вивчення каталітичних властивостей алюмосилікатних каталізаторів з різним вмістом оксиду алюмінію в них у реакції окиснення пропану; в якості міри каталітичної активності взяти величину енергії активації ($E_{\text{еф.}}$); встановлення зв'язку енергії активації адсорбції формальдегіду на алюмосилікатах з концентрацією продуктів окиснення на них; дослідження механізму реакції окиснення пропану на даних каталізаторах.

Методика експерименту

Алюмосилікатні каталізатори готували за наступною методикою. Беруть розчин сульфатної кислоти густиною 1.17 г/см^3 (24 мас.%) і рідке скло густиною 1.15 г/см^3 . Попередньо розчиняють у сульфатній кислоті сульфат алюмінію з розрахунку $75 \text{ г Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ на 1 л сульфатної кислоти. Розчини змішують при інтенсивному перемішуванні, причому розчин рідкого скла вливають у розчин сульфатної кислоти. Співвідношення об'ємів розчинів сульфатної кислоти до рідкого скла береться 1:2. Але це співвідношення може бути змінено в одну або другу сторону, якщо хочуть змінити співвідношення SiO_2 : Al_2O_3 в зразках алюмосилікату. Гель дозрівав протягом 50 годин і після настання синерезису його розламували на куски, відмивали дистильованою водою від іонів SO_4^{2-} і Na^+ . Відмитий гель сушили на повітрі при температурі 873 К протягом 5 годин. Таким чином була синтезована серія зразків алюмосилікатів даним методом співосадження з таким розрахунком, щоб у сухих зразках вміст Al_2O_3 змінювався від 0.1 до 4.51 %.

Величину енергії активації адсорбції формальдегіду ($E_{\text{еф.}}$) розраховували за формулою:

$$E = 2.52R \frac{T_{\text{max}}^2}{\Delta T_{1/2}} - 2RT_{\text{max}}$$

де T_{max} – температура максимуму піку адсорбції формальдегіду;

$\Delta T_{1/2}$ – ширина піку адсорбції формальдегіду на половині його висоти.

Кінетичні дослідження проводили на проточній установці звичайного типу. Каталізатор у вигляді гранул діаметром 1-2 мм поміщали в нижню частину кварцового реактора діаметром 15 мм. Реактор представляв собою вертикальну трубку довжиною 390 мм. Нижня частина реактора була з'єднана з гартувальним пристроєм, який являв собою холодильник з кварцового скла, де в процесі реакції підтримувалася температура $5-10^\circ\text{C}$. В ролі окисника використовували кисень повітря. Контроль за складом продуктів реакції здійснювали хроматографічно.

Одержані результати та їх обговорення

Свіжоприготовані зразки алюмосилікату без попередньої обробки спочатку проявляють високу каталітичну активність, а потім їх активність повільно знижувалася до деякої постійної величини. При цьому спостерігалася зміна питомої поверхні, кислотності, пористості та інших фізико-хімічних параметрів. Тому всі синтезовані каталізатори після просушування піддавалися однакової термічній обробці: прокалювалися в потоці повітря при температурі 923 К протягом 5 годин. Така термічна обробка сприяла встановленню постійної структури каталізатору і постійної кислотності поверхні, в результаті чого каталітична активність залишалася постійною протягом довгого періоду часу.

У той час, як для реакцій кислотного типу застосовуються алюмосилікати з вмістом оксиду алюмінію вище 5 мас.%, в окислювальних реакціях застосовуються алюмосилікати з нижчим вмістом оксиду алюмінію (від 0.1 до 4.5 мас.%). Фізико-хімічні характеристики синтезованих каталізаторів наведено в табл. 1. Як бачимо, підвищення вмісту оксиду алюмінію у зразка призводить до зменшення його питомої поверхні і одночасно підвищує її кислотність.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних каталізаторів

Зразок	Вміст Al_2O_3 , мас. %	$S_{\text{шт.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Сумарна кислотність, $\text{мкмоль}/\text{м}^2$		$E_{\text{ef.}}$, $\text{кДж}/\text{моль}$
			за титруванням н-бутиламіном	За термо-десорбцією NH_3	
АСК-Ц1	0.11	105	6.3	5.7	71.6
АСК-Ц2	1.10	133	7.0	6.9	45.6
АСК-Ц3	2.12	41	29.0	29.4	33.7
АСК-Ц4	3.42	42	25.0	25.4	53.8
АСК-Ц5	4.51	32	57.0	56.9	39.5

З метою в'ясування впливу активних центрів алюмосилікатів на каталітичний процес була вивчена реакція окиснення пропану киснем повітря. Продуктами перетворення пропану на всіх зразках алюмосилікатів були: формальдегід, оцтова кислота, CO , CO_2 , C_3H_6 , H_2 , H_2O , а також у слідових кількостях зафіксований оцтовий альдегід. При високих температурах (вище 770 К) у невеликих кількостях зафіксовані

CH_4 і C_2H_4 . Дані цих досліджень приведені у табл. 2.

Як видно з табл. 2, максимальний вихід формальдегіду (9 %) досягається на першому зразку каталізатору. Цей зразок має найменший вміст оксиду алюмінію (0.11 мас.%) і найнижчу кислотність. Максимальний вихід оцтової кислоти можна одержати на третьому зразку, який за фізико-хімічними характеристиками займає проміжне місце серед цих каталізаторів.

Таблиця 2. Каталітичні властивості алюмосилікатів у реакції окислення пропану ($\tau = 0.87$ с, пов.: $\text{C}_3\text{H}_8 = 80 : 20$)

Зразок	Т, К	Селективність, %					Вихід в % на пропуц. пропан	
		CH_2O	CH_3COOH	CO	CO_2	C_3H_6	CH_2O	CH_3COOH
АСК-1	773	27	4	40	13	15	9.0	1.5
АСК-2	773	20	1	33	19	20	5.5	0.4
АСК-3	773	17	17	21	13	31	4.0	4.0
АСК-4	773	21	7	35	9	28	4.5	1.5
АСК-5	773	18	2	40	14	25	4.0	0.5

Якщо активні центри на поверхні алюмосилікатів здатні обернено адсорбувати формальдегід, то вони повинні сприяти утворенню цього ж продукту із молекул пропану. Це підтвердилось і експериментально: як видно із рис. 1, по мірі зростання ефективної енергії активації адсорбції формальдегіду (або теплоти його десорбції) спостерігається збільшення в потоці концентрації продуктів дисоціативного окиснення пропану: формальдегіду, CO , а також у невеликій кількості CO_2 .

У той же час хід кривої утворення оцтової кислоти вказує на відсутність такої кореляції. З цього випливає, що чим міцніше адсорбований фрагмент молекули пропану на активному центрі, тим вища імовірність його перетворення в формальдегід і CO . У продуктах реакції пропіонового альдегіду чи

акролеїну, не зв'язаних з деструкцією молекули пропану або пропілену не виявлено.

Тому можна сподіватися, що чим вища енергія активації десорбції формальдегіду і аміаку на активному центрі, тим міцніший зв'язок атомів вуглецю алільних груп з цим центром, і тим вища імовірність розриву зв'язків $\text{C}-\text{C}$ у вихідній молекулі алкану. Оцтова кислота утворюється, напевно, на інших центрах адсорбції і не корелює з енергією активації на цих центрах.

Із експерименту, а також літературних даних можна зробити наступне припущення про механізм окиснення пропану на алюмосилікатах.

Так як на поверхні алюмосилікатів є два типи адсорбційних центрів [11], то можлива адсорбція і каталітичне перетворення пропану на обох центрах з утво-

ренням різних кінцевих продуктів. На кислотних центрах першого типу пропан адсорбується з утворенням α , β , γ -три адсорбованих алільних груп $\text{>C} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{*}}{\text{C}}} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{*}}{\text{C}}}$, в яких всі три атоми вуглецю енергетично рівноцінні.

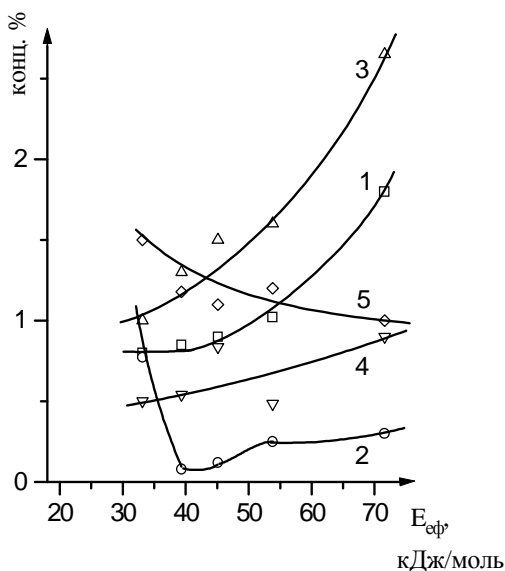
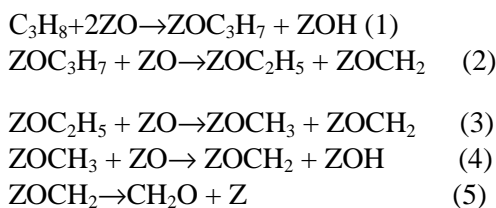
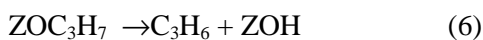


Рис. 1. Зв'язок енергії активації адсорбції формальдегіду на алюмосилікатах з концентрацією продуктів окислення на них: 1 – CH_2O ; 2 – CH_3COOH ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – C_3H_6 .

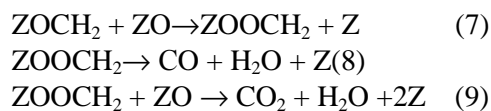
Активация молекулы пропана здійснюється за рахунок відриву атому водню з утворенням ZOC_3H_7 частинки, в якій легко розриваються $\text{C}-\text{C}$ зв'язки з утворенням метильних груп ZOCH_2 , які при десорбції перетворюються у формальдегід:



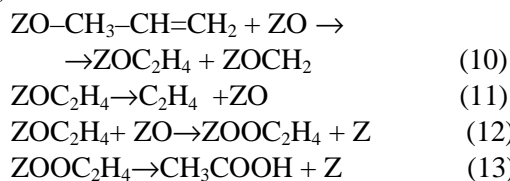
При цьому можливе перетворення ZOC_3H_7 з утворенням пропілену



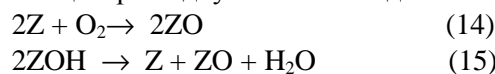
На центрах першого типу практично однаковий склад продуктів окислення пропану і пропілену: формальдегід, CO , CO_2 .



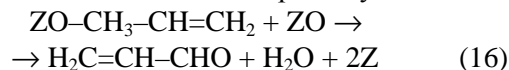
На центрах другого типу переважає процес адсорбції пропану з відщепленням водню і утворенням σ -моноадсорбованих алільних груп $\text{>C} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{*}}{\text{C}}} = \text{C}$, які частково десорбуються у вигляді пропілену, а частково можуть піддаватися наступним перетворенням. Шляхом розриву $\text{C}=\text{C}$ зв'язку утворюються дві частинки – ZOC_2H_4 і ZOCH_2 , які перетворюються відповідно у CH_3COOH і CO :



І за рівняннями (7, 8) з частинки ZOCH_2 утворюється CO і H_2O . Реокислення активних центрів відбувається в стадіях:



Однак, можливий ще один шлях перетворення σ -моноадсорбованих алільних груп – це окислення до акролеїну і води:



Такі перетворення можливі на поверхні простих оксидних каталізаторів (CuO , NiO , Cr_2O_3 і т.д.), а також на деяких фосфатних каталізаторах, наприклад $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [11]. Активні центри цього типу відрізняються від центрів 1-го і 2-го типу на поверхні АСК.

Висновки

Досліджено процес окислення пропану повітрям на п'яти синтезованих зразках алюмосилікатів. Показано, що максимальний вихід формальдегіду (9 % на пропущений пропан) можна одержати на першому зразку АСК з найнижчим вмістом оксиду алюмінію (0.11 мас.%), в той час як максимальний вихід оцтової кислоти (4.0 мас.% на пропущений пропан) досягається на третьому зразку АСК, який за фізико-хімічними характеристиками займає проміжне місце

серед цих каталізаторів. Встановлено, що чим вища енергія активації адсорбції формальдегіду (або теплота його десорбції з поверхні алюмосилкату), тим вища концентрація формальдегіду в потоці при окисленні пропану. Оцтова кислота, навпаки, утворюється в більшій кількості на активних центрах з низькою енергією активації адсорбції формальдегіду. Запропоновано схему механізму окислення пропану на алюмосилкатах.

Список використаних джерел

1. Ющенко В.В., Топчиева К.В., Иманов Ф.М., Зулфугаров З.Г. О сопоставлении кислотных свойств алюмосиликатных систем методами бутиламинного титрования и термодесорбции аммиака. *Журн. физ. химии*. 1979, 53(4), 953–956.
2. Скарченко В.К. Алюмосиликатные катализаторы. Киев: *Изд-во АН УССР*, 1965. С. 65.
3. Розовский А.Я. Кинетика каталитических реакций с участием прочно (“необратимо”) хемосорбированных частиц. *Кинетика и катализ*. 1989, 30(3), 533–547.
4. Сенцзя И.Н., Михайкин И.Д., Жидомиров Г.М., Трохимец А.И. Расчеты хемосорбции и элементарных актов каталитических реакций в рамках кластерной модели. XIV. Льюисовские кислотные центры. *Кинетика и катализ*. 1983, 24, 35–41.
5. Пельменчиков А.Г., Сенцзя И.Н., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Квантово-механическое исследование льюисовских кислотных центров алюмосиликатов. *Кинетика и катализ*. 1983, 24, 233–236.
6. Панченко Г.М., Вагин М.Ф. О природе активных центров алюмосиликатов и хромалюмосиликатных катализаторов низкотемпературной изомеризации и полимеризации олефиновых углеводородов. *Вестник Московского института нефтехимии и газовой промышленности*. 1974, 26, 6–14.
7. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Алюмосилкати – селективні каталізатори окиснення n-алканів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2008, 19, 45–49.
8. Егоров М.М., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. Адсорбционные свойства алюмосиликатных катализаторов и их зависимость от состава. *Доклады АН СССР*. 1959, 120, 326–329.
9. Иванова А.С., Дзысько В.А., Проскурина О.Б., Мороз Э.М. Влияние соотношения компонентов и условий получения на физико-химические свойства системы $Al_2O_3-SiO_2$. *Кинетика и катализ*. 1979, 20, 812–817.
10. Елизаров Ю.П., Исаев Б.И., Савчиц М.Ф., Патанов Л.Л., Радкевич С.Е. О влиянии кислотных свойств алюмосиликатных катализаторов на их активность в реакции изомеризации m-ксилола. *Нефтехимия*. 1977, 17, 842–847.
11. Дзямко В.М. Особливості перетворення пропану на оксидних каталізаторах: *Дис. канд. хім. наук: 02.00.04 Київ, КНУ ім. Т. Шевченка*, 1995.

Стаття надійшла до редакції: 09.05.2022.

PARTIAL CATALYTICAL PROPANE OXIDATION ON ALUMOSILICATE CATALYSTS

Dzyamko V.M.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine
e-mail: vitaliy.dzyamko@uzhnu.edu.ua*

In the scientific literature the problem of obtaining highly selective aluminosilicate catalysts is related to the study of the influence of the nature of active centers (acidity of their surface) on the catalytic activity. In some cases a linear dependency can be observed between the rate of acidity and catalytical activity. The acidity of aluminosilicates, in its turn, is considerably dependent on the mode of their preparation. In case of preparing aluminosilicates by joint precipitation with the increase of Al_2O_3 rate from 0.1 to 1.0% the concentration of acid centers increases in proportion with aluminum oxide contents. With further increase of aluminum oxide rate the concentration of acid centers increased more slowly whereas at Al_2O_3 rate of 75% the concentration of acid centers decreased. In this work

physical and chemical properties of five aluminosilicate catalysts with different content of aluminium oxide in them are synthesized and analyzed. The reaction of propane oxidation by air oxygen was investigated to define the influence of aluminosilicates' active centers on the catalytic process. In all specimens of aluminosilicates the reaction products were as follows: formaldehyde, acetic acid, CO, CO₂, C₃H₆, H₂, H₂O, as well as acetic aldehyde were found in small amount. At high (above 770 K) temperature CH₄ and C₂H₄ were found. The possibility of obtaining of formaldehyde and acetic acid with high selectivity is demonstrated. The catalysts' activity in the reaction under study accounts for aluminium oxide in their content the acidity of the surface. A suggestion is made about the possibility of the formation of formaldehyde and acetic acid on different active centers of the catalyst. On the basis of the research and relevant literature a scheme of propane oxidation on aluminosilicate catalysts is proposed.

Keywords: catalyst; oxidation; propane; formaldehyde; acetic acid; active centers; surface acidity; adsorption activation energy.

References

1. Iushchenko V.V., Topchyeva K.V., Ymanov F.M., Zulfuharov Z.H. O sopostavlenii kislotnykh svoystv alyumosilikatnykh sistem metodami butilaminnoho titrovaniya i termodesorbtsii ammiaka *Zhurn .fyz. khimyy.* 1979, 53(4), 953–956 (in Russ.).
2. Skarchenko V.K. Alyumosilikatnyie katalizatoryi. Kyev: *Yzd-vo AN USSR*, 1965. S. 65 (in Russ.).
3. Rozovskiy A.Ia. Kinetika kataliticheskikh reaktsiy s uchastiem prochno ("neobratimo") hemosorbiruvannykh chastits. *Kynetyka y katalyz.* 1989, 30(3), 533–547 (in Ukr.).
4. Sentsenia Y.N., Mykheikyn Y.D., Zhydomyrov H.M., Trokhymets A.Y. R Raschetyi hemosorbtsii i elementarnykh aktov kataliticheskikh reaktsiy v ramkakh klasternoy modeli. *HIV. Lyuisovskie kislotnyie tsentryi.* *Kynetyka y katalyz.* 1983, 24, 35–41 (in Russ.).
5. Pelmenshchykov A.H., Sentsenia Y.N., Zhydomyrov H.M., Kazanskyi V.B. Kvantovo-mehanicheskoe issledovanie lyuisovskikh kislotnykh tsevtrov alyumosilikatov. *Kynetyka y katalyz.* 1983, 24, 233–236.
6. Panchenko H.M., Vahyn M.F. O prirode aktivnykh tsevtrov alyumosilikatov i hromalyumo-silikatnykh katalizatorov nizkotemperaturnoy izomerizatsii i polimerizatsii olefinovykh uglevodorodov. *Vestnyk Moskovskoho ynstytuta neftekhymyy y hazovoi promyshlennosty.* 1974, 26, 6–14 (in Russ.).
7. Homonai V.I., Holub N.P., Sekeresh K.Iu., Barenblat I.O. Aliumosylikaty – selektyvni katalizatory oksyennia n-alkaniv. *Nauk. Visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Serii «Khimii».* 2008, 19, 45–49 (in Ukr.).
8. Ehorov M.M., Zaryfiants Yu.A., Kyselev V.F., Krasyl'nykov K.H. Adsorbtsionnyie svoystva alyumosilikatnykh katalizatorov i ih zavisimost ot sostava. *Doklady AN SSSR.* 1959, 120, 326–329 (in Russ.).
9. Yvanova A.S., Dzysko V.A., Proskuryna O.B., Moroz Э.М. Vliyanie sootnosheniya komponentov i usloviy polucheniya na fiziko-himicheskie svoystva sistemy Al₂O₃–SiO₂. *Kynetyka y katalyz.* 1979, 20, 812–817 (in Russ.).
10. Elyzarov Yu.P., Ysaev B.Y., Savchyts M.F., Patanov L.L., Radkevych S.E. O vliyanii kislotnykh svoystv alyumosilikatnykh katalizatorov na ih aktivnost v reaktsii izomerizatsii m-ksilola. *Neftekhymia.* 1977, 17, 842–847 (in Russ.).
11. Dziamko V.M. Osoblyvosti peretvorennia propane na oksyidnykh katalizatorakh: *Dys. kand. khim. nauk: 02.00.04. Kyiv, KNU im. T. Shevchenka,* 1995 (in Ukr.).