

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота бакалавра

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ C₃-C₄ ВУГЛЕВОДНІВ
НА ФОСФАТІ КОБАЛЬТУ

Виконала:

Студентка 4 курсу

Спеціальності 6.102 -Хімія

Фриган Андріана Іванівна

Науковий керівник:

к.х.н., доц. Дзямко В. М.

Рецензент: к.х.н., доц.Студеняк Я.І.

Ужгород-2025

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1. Основні напрямки каталітичного перетворення пропану та н-бутану	6
1.2. Каталітичне окиснення C₃-C₄ вуглеводнів	11
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	17
2.1. Опис проточно-каталітичної установки	17
2.2. Фізико-хімічні аналізи	19
2.3. Методика одержання каталізатору	22
2.4. Результати експериментальних досліджень та їх обговорення	23
ВИСНОВКИ	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	32
РЕЗЮМЕ	35
SUMMARY	36

ВСТУП

Актуальність даної проблеми. Проблема каталітичного перетворення вуглеводнів у мономери органічного синтезу набуває все більшого значення. Тому увагу дослідників привертає можливість одержання цінних продуктів з компонентів природного газу. Це пов'язано з тим, що в останні роки на світовому ринку спостерігається постійний ріст цін на нафтову сировину, запаси якої суттєво зменшаться в найближчій перспективі. Ці обставини спонукають дослідників шукати альтернативні джерела сировини для виробництва, в першу чергу, мономерів органічного синтезу. У ролі альтернативної вихідної речовини можна використовувати природний газ і газу нафтопереробки, компонентами яких є, зокрема, пропан та н-бутан.

Потрібно відмітити, що майже всі багатотонажні промислові хімічні виробництва є процесами каталітичними і приблизно 90 % всіх цих виробництв проходять з участю гетерогенного каталізатору.

Вдосконалення існуючих і розробка нових каталітичних процесів нерозривно пов'язані зі створенням вискоелективних каталізаторів, які б володіли комплексом властивостей, що відповідають вимогам сучасної технології.

Відомо, що більшість активних і селективних каталізаторів промислових процесів є складними оксидними системами, серед яких можна виділити фосфати, борати, сульфати та алюмосилікати.

На сьогоднішній день з компонентів природного газу, зокрема пропану, одержують цінні продукти шляхом його окислювального амонілізу, ізомеризації, дегідрування, крекінгу, гідрогенілізу.

Окиснювальне дегідрування нижчих парафінів має важливе значення для одержання мономерів органічного синтезу. В промисловості ці реакції проводять в реакторі з киплячим шаром на алюмохромових каталізаторах. Використання металічних каталізаторів дозволяє знизити температуру та підвищити селективність процесу [1].

При цьому вирішальна роль належить нанесеним платиновим каталізаторам з різними добавками, в ролі яких найчастіше використовують такі елементи як станум, германій, плюмбум, арсен, бісмут.

Для здійснення цих процесів та їх регулювання потрібні ефективні каталізатори і необхідно володіти інформацією про кінетику реакцій та природу каталізатору.

Сучасний стан теорії каталітичної дії не може задовільнити зростаючі потреби практики. В пошуках активних і селективних каталізаторів широко проводяться наукові дослідження. Тому актуальною є проблема синтезу більш дешевих і селективних каталізаторів даного процесу, до яких можна віднести і фосфати перехідних металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дипломна робота бакалавра виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» у відповідності з науковою комплексною темою «Дослідження процесів окиснення n-алканів на складних оксидних каталізаторах» (номер державної реєстрації 0121U109778, шифр теми 8А 2021 р.) (з 2021 р.) (Науковий керівник комплексної теми: к.х.н., доц. Голуб Неля Петрівна).

Мета та завдання досліджень.

Мета даної роботи полягала в дослідженні реакції каталітичного окиснення C_3-C_4 вуглеводнів на фосфаті кобальту. Для цього був синтезований відповідний каталізатор за методикою [2]; зібрана проточно-каталітична установка; проведено фізико-хімічні аналізи; здійснена обробка експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше здійснено комплексне дослідження процесу окиснення C_3-C_4 вуглеводнів на фосфаті кобальту.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані результати мають практичне значення, так як значні виходи цільових продуктів у досліджуваному процесі (ненасичених вуглеводнів -

близько 20 об.%, формальдегіду – близько 5%) роблять перспективним його промислове використання.

Особистий внесок дипломанта.

Студенткою Фриган А.І. було проведено пошук та аналіз літературних даних з досліджуваної проблеми, синтезовано каталізатор – фосфат кобальту, проведено кінетичні дослідження з окиснення C_3-C_4 вуглеводнів на фосфаті кобальту. Основний обсяг експериментальної роботи, обробка і аналіз отриманих результатів виконано особисто бакалавром. Обговорення одержаних результатів проведено з науковим керівником дипломної роботи к.х.н., доц. Дзямко В. М.

Апробація результатів дослідження.

Основні результати роботи доповідалися автором та обговорювалися на підсумкових наукових студентських конференціях ДВНЗ «УжНУ» (10 травня 2024 р. та 22 травня 2025 р.) навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» та підсумковій науковій конференції професорсько-викладацького складу Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (26 лютого 2025 р.).

Публікації.

За результатами дипломної роботи бакалавра Фриган А.І. підготовлено та опубліковано 2 тези доповідей на підсумкових наукових студентських конференціях ДВНЗ «УжНУ» (10 травня 2024 р. та 22 травня 2025 р.) навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет», а також 1 тезу доповіді на підсумковій науковій конференції професорсько-викладацького складу Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (26 лютого 2025 р.).

Об'єм роботи.

Дипломна робота викладена на 36 сторінках, складається з вступу, 2 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел в числі 29 найменувань, та 8 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Основні напрямки каталітичного перетворення пропану та н-бутану

З пропану можна очікувати утворення таких цінних напівпродуктів як: етилен, пропілен, етиленоксид та пропіленоксид, акролеїн, акрілова кислота, акрілонітріл, формальдегід, оцтовий та пропіоновий альдегіди, мурашину, оцтову та пропіонову кислоти, метанол, етанол, пропанол та ін. Утворення тих чи інших продуктів залежить в першу чергу від природи каталізатору, а також в значній мірі від умов проведення реакції (температура процесу, час контактування реакційної суміші з каталізатором, склад реакційної суміші).

Серед опублікованих робіт по каталітичному перетворенню пропану більшість присвячена його гідрогенолізу, дегідруванню або глибокому окисненню. Благородні метали (платина, паладій), а також оксиди перехідних металів сприяють окисненню пропану до вуглекислого газу та води.

У роботі [3] досліджено фосфати перехідних металів (MPO , $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ та Cu) як каталізатори для селективного перетворення пропану за допомогою оксихлорування в пропілен, який є цінним мономером органічного синтезу. Активність оксихлорування каталізаторів зменшується в порядку $\text{CuPO} \gg \text{VPO} > \text{CoPO} \gg \text{CrPO} > \text{FePO} > \text{MnPO} \approx \text{NiPO} \approx \text{TiPO}$, тоді як селективність за пропіленом оцінюється як $\text{CrPO} (95\text{--}98\%) \approx \text{FePO} (95\text{--}98\%) > \text{MnPO} (67\text{--}85\%) \approx \text{NiPO} (65\text{--}85\%) \approx \text{TiPO} (66\text{--}75\%) > \text{CoPO} (62\text{--}70\%) > \text{CuPO} (33\text{--}45\%) > \text{VPO} (30\text{--}42\%)$ при 5–20 % перетворенні пропану. Структура та морфологічна стабільність зразків фосфатів досліджена методами рентгенівської дифракції та спектроскопії. Найбільш селективним каталізатором виявився фосфат хрому, структура якого демонструє стабільність роботи протягом 60 годин у потоці, що дозволяє досягти виходу пропілену близько 50%. Даний каталізатор конкурує з найкращими зразками серед вже існуючих технологій «пропан-пропілен» [3].

Гетерогенні металооксидні каталізатори широко досліджуються для аеробного окиснення $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ алканів [4] з утворенням олефінів та оксигенатів. У роботі досліджено властивості нанесених оксидів металів, змішаних оксидів

металів та цеолітів і детально описано їх найбільш поширене застосування як каталізаторів для часткового окиснення легких алканів. Встановлено, що майже всі часткові окиснення алканів, незалежно від оксиду металу, відбуваються за кінетикою реакції Марса ван Кревелена, яка використовує атоми кисню решітки для повторного окиснення відновлених металевих центрів, тоді як газоподібний кисень лише заповнює ці кисневі вакансії ґратки.

У роботі [5] були описані загальноприйняті механізми активації алканів кислотними каталізаторами. Потім огляд було представлено за типом алканів, починаючи від пропану до довголанцюгових парафінів і встановлено, що поліоксометалати активні для ізомеризації/крекінгу алканів.

У науковій літературі опубліковано ряд робіт присвячених глибокому окисненню пропану. Як показано в роботі [6,7,8], благородні метали (платина, паладій), а також оксиди перехідних металів сприяють окисненню пропану до вуглекислого газу та води. Крива залежності швидкості глибокого окиснення пропану від енергії зв'язку кисню з поверхнею простих оксидів має характерний вулканоподібний вигляд, як і у випадку глибокого окиснення метану на цих каталізаторах.

Поскільки благородні метали - це дорогі каталізатори глибокого окиснення вуглеводнів, тому дослідження останніх років в області екологічного каталізу спрямовані на заміну їх більш дешевими, але не менш активними та селективними зразками. У роботі [6] запропоновано в ролі каталізаторів глибокого окиснення вуглеводнів використовувати зразки на основі природних цеолітів, зокрема, морденіту.

Синтезовано [7] серію легуючих нікелем MnO_2 з нерегулярними ямками на поверхні та використано для глибокого окиснення пропану. Часткове заміщення Mn на Ni призводило до утворення структурних дефектів, які можна було спостерігати за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю. Зразок $MnNi_{0,09,0,09}$ може сприяти дисоціації пропану та рухливості кисню вздовж каналів провідності поверхневих ямок, таким чином сприяючи каталітичній ефективності. Крім того, дослідження *in situ* виявили, що на MnO_2 і $MnNi_{0,09}$ утворилися різні проміжні продукти.

Поведінку каталітичного горіння C_3H_8 [8] досліджували на шпінелі AB_2O_4 (AB_2O_4 , отриманий методом спільного осадження) з двома перехідними металами (обидва А і В є елементами перехідного металу) та одним перехідним металом (А є перехідний металевий елемент). Результати показали, що шпінель AFe_2O_4 ($A = Ni, Cu$) має вищу каталітичну активність, ніж шпінель AAI_2O_4 ($A = Ni, Cu$). У поєднанні з XRD, SEM, Raman, XPS і H_2 -TPR, можна було зробити висновок, що більш висока активність залежить від великої кількості вакансій кисню на поверхні та адсорбованих форм кисню. Активація кисню була посилена легуванням іншого перехідного металу в В-центрах AB_2O_4 . Як наслідок, каталітична дія була підвищена. Серед уже готових каталізаторів $NiFe_2O_4$ мав більшу активність і гідротермічну стабільність для спалювання C_3H_8 , ніж каталізатор із благородних металів.

Складні оксидні системи [9-10] є ефективними каталізаторами окиснення пропану в акролеїн. З цією метою в основному використовуються каталізатори на основі оксидів молібдену, ванадію, телуру фосфору та силіцію.

Цінним продуктом перетворення пропану є акрілова кислота [11]. В даній роботі синтезовано орторомбічний Mo-V-O каталізатор шляхом гідротермального синтезу. Показано, що селективність даного каталізатору зростає при введенні в його склад телуру.

Процес парціального окиснення n-бутану найбільш перспективний шлях одержання малеїнового ангідриду. В даний час це єдиний процес парціального каталітичного окиснення n-алканів, здійснений в промисловості. Відомо, що найбільш ефективними контактами даної реакції є фосфати ванадію. Але в той же час не припиняється пошук каталізаторів, що не містять ванадію. Із таких систем особливо привертають увагу фосфати металів, які зарекомендували себе ефективними каталізаторами парціального окиснення n-алканів (роботи Гомоная В.І. та співробітників [12-13]).

Велика кількість робіт в літературі присвячена процесу дегідрування пропану, так як вважається, що процес перетворення пропану протікає у дві або більше стадій, першою з яких є дегідрування пропану до пропілену.

Потрібно відмітити, що в останній час широко ведуться дослідження з метою одержання альдегідів з природного газу, в тому числі з пропану, бутану та їх суміші [2, 12, 13].

Велика кількість дослідників, які займалися дегідруванням вуглеводнів, відмічали, що закономірності підбору каталізаторів для цієї реакції і для реакції дегідрування спиртів – різні. Згідно з мультиплетною теорією Баландіна в обох випадках утворюються дублетні комплекси.

Дегідрування бутану в бутилени – важливіша промислова реакція одержання мономерів для синтезу каучуків. В ролі каталізаторів цього процесу найчастіше використовуються оксиди металів 6-ої групи. З них найбільш активні оксиди хрому та ванадію, які найчастіше наносять на оксид алюмінію.

Для дегідрування пропану також використовують Cr_2O_3 . З ростом атомної маси металу в тій же групі при переході від Cr_2O_3 до оксидів молібдену та вольфраму каталітична активність зменшується.

В останній час в ролі каталізаторів дегідрування парафінів використовують фосфати, зокрема, фосфат нікелю.

Аналіз останніх публікацій у вітчизняній та світовій науковій літературі показує, що каталізаторами дегідрування пропану та н-бутану є складні оксидні системи, які включають в себе метали Pt, Pd, Mo, Cu, Co, Ti, Zr, Ag, P та ін[14-16].

У роботі [14] показано, що при окислювальному дегідруванні пропану у присутності вуглекислого газу конверсія пропану в пропілен складає близько 27 %, а селективність за пропіленом 78%.

Каталізатори на основі хрому та молібдену[16] каталізують реакцію окиснення пропану в пропілен також при температурі 600 К, а селективність і активність каталізатору близька до ванадій-тітанових каталізаторів [2].

У роботі [17] досліджено процес дегідрування пропану на каталізаторі SmVO_4 , модифікованому оксидом молібдену з різним вмістом. Найбільш активним і селективним виявився зразок, що містив 3 % (мол) молібдену.

1.2. Каталітичне окиснення C₃-C₄ вуглеводнів

Особливий інтерес для теорії і практики каталізу представляють такі каталізатори і такі умови проведення заданої реакції, при яких можливо досягнути найвищої питомої швидкості процесу при максимальній вибірковості по цільовому продукту.

Навіть при дотриманні одних і тих же умов приготування каталізаторів, різні частини поверхні можуть мати різний хімічний склад і різну активність, що обумовлюється неоднорідністю поверхні.

Кислотний каталіз алканів дуже важливий [5], оскільки він є основою нафтопереробки. Вони можуть бути перетворені в інші алкани або алкени шляхом ізомеризації, крекінгу або алкілування. Гетерополікислоти мають унікальні кислотно-основні та окисно-відновні властивості, що робить їх цінними в ряді застосувань. Їх сильна кислотність робить їх привабливими кандидатами для вирішення сучасних проблем, пов'язаних з алканами.

На кафедрі фізичної та колоїдної хімії УжНУ досліджується проблема окиснення нижчих алканів в цінні кисневмісні продукти на фосфатних та цеолітвмісних каталізаторах [2, 6, 12, 13, 18, 19, 27-29].

У залежності від природу продуктів реакції, які утворюються за їх участі при перетворенні пропану в пропілен, фосфатні системи можна класифікувати на 4 категорії [3]:

- 1) Фосфати феруму і хрому утворюють пропілен;
- 2) Фосфати мангану, ніколу, титану та кобальту дають продукти крекінгу;
- 3) Фосфати Купруму утворюють хлорпохідні пропану;
- 4) Фосфати Ванадію дають оксиди Карбону.

Фосфати представляють собою різноманітні складні системи, для яких основною структурною одиницею є тетраедр. Вони широко застосовуються як каталізатори, носії каталітично-активних речовин, адсорбентів та йонообмінників. Ортофосфатна кислота і фосфати використовуються в ролі каталізаторів алкілування, крекінгу, ізомеризації, полімеризації, окиснення.

Фосфати деяких металів сприяють окисненню н-алканів з утворенням альдегідів, карбонових кислот, спиртів, малеїнового ангідриду.

Досліджено процес перетворення пропану та пропілену на фосфаті феруму [18] і показано вплив таких факторів як: температура процесу; час контактування реагуючої суміші з каталізатором τ , співвідношення концентрацій кисню та вуглеводнів у суміші, а також вплив концентрації водню на даний процес. Показано, що оптимальними умовами проведення процесу окиснення пропану є температура 973 К і $\tau = 0.17$ с. Встановлено, що при надлишку пропану в реакційній суміші формальдегід утворюється з пропілену. Навпаки, при малих концентраціях пропану в суміші, формальдегід утворюється безпосередньо з пропану. Запропоновані схеми окиснення пропану до формальдегіду.

У літературі є велика кількість досліджень, в яких розглядаються питання приготування високоселективних алюмосилікатних каталізаторів [19].

Серед наукових проблем, які широко досліджувалися у різних країнах, потрібно відмітити дослідження природи активних центрів алюмосилікатів у різних каталітичних процесах.

Каталітична активність алюмосилікатів зв'язується більшістю дослідників з кислотністю 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. Показана можливість одержання формальдегіду та оцтової кислоти з високим ступенем селективності.

Багато найбільш перспективних металоксидних каталізаторів [4] включають поверхневі іони V^{5+} як необхідну складову для перетворення алкану.

Перетворення, що включають послідовні стадії окиснення, наприклад, пропану до акрілової кислоти, вимагають спеціальних реакційних центрів для кожного етапу окиснення.

Селективне або часткове окислення органічних сполук є одним із найважливіших хімічних процесів через його промислове значення, а проміжні продукти, що утворюються в реакціях окислення, використовуються як мономери 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 високоселективні каталізатори з індивідуальними властивостями. 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. Окислювальне дегідрування пропану або інших легких парафінів може бути можливим варіантом, який міг би подолати недоліки (осадження коксу тощо) процесів прямого дегідрування легких алканів [1].

Фосфати ванадію були створені як селективні каталізатори окислення вуглеводнів протягом більш ніж 40 років [20]. Їхнє основне комерційне використання було у виробництві малеїнового ангідриду з *n*-бутану. Протягом

цього періоду шукали покращення виходу малеїнового ангідриду. Стратегії досягнення цих покращень включали додавання промоторів до каталізатора, оптимізацію формування прекурсора каталізатора та інтенсифікацію селективного окиснення. Механізм реакції продовжує бути активним предметом дослідження, і тут розглядається роль об'ємної структури каталізатора та аморфного поверхневого шару щодо різних присутніх фаз V–P–O. Вважається, що активний центр каталізатора складається з пар V^{4+} і V^{5+} , і їх відповідна частота та ролі детально розглянуті тут. Складний і обширний характер окиснення, яке для окиснення н-бутану до малеїнового ангідриду є процесом перенесення 14 електронів, має широке значення, особливо з огляду на застосування каталізаторів на основі фосфату ванадію в інших процесах.

Залізофосфатні каталізатори мають унікальну селективність до окиснювального дегідрування [21]. На відміну від звичайних каталізаторів, що складаються з молібдену та/або ванадію, вони не мають форм кисню з подвійним зв'язком, які вважаються відповідальними за функцію введення кисню та, як наслідок, за деградацію через розщеплення зв'язків C–C. Недоліком залізофосфатних каталізаторів є недостатня окислювальна активність. Додавання дуже невеликої кількості молібдену до фосфату заліза помітно посилює окислювальну активність, не змінюючи високу селективність, отриману від фосфату заліза. Помітне підвищення активності пояснюється збільшенням відновлюваності фосфату заліза, оскільки здатність до повторного окислення фосфату заліза досить висока.

Останні дослідження гетерогенних каталізаторів на основі заліза для селективного окислення вуглеводнів розглядаються в роботі [22]. Висока дисперсність центрів заліза істотно важлива для селективного окислення. Ефективні каталізатори включають іммобілізовані або інкапсульовані комплекси заліза, леговані залізом оксиди металів, такі як кремнезем, легований Fe^{3+} , залізовмісні мікропористі та мезопористі матеріали та залізовмісні сполуки з ізольованими центрами заліза, характерними для яких є фосфат заліза. Взаємозв'язки між структурою та

реакційною здатністю та фактори, що впливають на каталітичні характеристики, обговорюються з метою розкриття вимог до активних центрів заліза в цільово-селективному окисленні.

Огляд робіт [23] узагальнює та розширює частину роботи, яку Жан-Клод Вольта виконав під час своєї наукової кар'єри в Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC), CNRS, Ліонський університет у Франції. Перша частина стосується структурної чутливості оксиду молібдену (MoO_3) для реакцій окислення. Друга частина стосується розробки каталізаторів фосфату ванадію для окислення н-бутану, що охоплює інтенсивні дослідження підготовки каталізатора, активації та характеристики, включаючи деякі з перших реальних досліджень на місці складної оксидної каталітичної системи. Ж.-К. Вольта був одним із перших вчених, який розробив реальні дослідження на місці з онлайн-аналізом реагентів і продуктів у робочих умовах і їхню одночасну характеристику за допомогою раманівської спектроскопії. Він також розробив техніку спін-ехо картографування для визначення ступеня окислення V через хімічний зсув ^{31}P ЯМР-пік і використовував це, щоб допомогти розкрити складність перетворень у матеріалах VPO під час підготовки, активації та реакції, що дозволило йому встановити значущі зв'язки структура-активність.

Оскільки реакції окиснення є складними (послідовними та паралельними) за своєю природою, тому, щоб контролювати реакцію без повного окиснення, потрібні високоселективні каталізатори з індивідуальними властивостями [24]. З екологічної та економічної точок зору реакції прямого селективного окислення вуглеводнів також можуть забезпечити багато нових синтетичних шляхів для комерційно привабливих процесів.

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 [25]. Окислювальне дегідрування пропану або інших легких парафінів може

бути можливим варіантом, який міг би подолати недоліки (осадження коксу тощо) процесів прямого дегідрування легких алканів.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Опис проточної каталітичної установки

Вивчення каталітичних закономірностей окиснення вуглеводнів на фосфаті кобальту проводили на лабораторній установці проточного типу.

Вихідні реакційні компоненти подавали з металічних балонів. Їх дозування проводили за допомогою редукторів, які давали можливість підтримувати постійний потік газів на вході в реактор і склад реакційної суміші. В дослідженнях використовували пропан та н-бутан високої чистоти, вміст домішок не перевищував 0,01 об. %. Вихідна суміш відповідного складу через реометри 2 і 4 вводилась у верхню частину реактору 1. Реактором є кварцова трубка довжиною 280 мм і внутрішнім діаметром 15 мм. Його верхня частина, довжиною 40 мм, має обігрів для попереднього нагріву реакційної суміші. Нижня частина, довжиною 70 мм, застосовується для нагріву каталізатору. Температура нагріву контролюється приладом А 565. Каталізатор у вигляді гранул діаметром 0,5-1 мм підтримується на фарфоровій сітці. З нижньої частини реактору газовий потік попадає в холодильник 3, де здійснюється гартування. Продукти, що конденсуються, збираються в збірнику конденсату 11, тоді як газоподібні продукти проходять дренсельні склянки 4 і після відмивання розчинних продуктів виводяться в атмосферу. Циркуляційний насос 2 в даних дослідженнях не використовувався.

Контроль за величиною тиску в системі здійснювали U-подібним водяним манометром 5. Швидкість вводу реакційної суміші змінювали в межах від $4 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ м³/с, а час встановлення стаціонарного режиму реакції - від 300 до 3600 с, в залежності від швидкості потоку. В період встановлення стаціонарного режиму, газовий потік з реактору відводили за допомогою крану 12, минуючи дренсельні склянки. Після встановлення стаціонарних

концентрацій, перед початком кожного досліду, рідину, яка накопичувалась в збірнику конденсату 11, випускали, а посудину обполіскували дистильованою водою за допомогою системи 13. Одночасно з початком досліду газовий потік спрямовувався через поглинальні склянки 4, що виключало помилки у визначенні концентрацій речовин, що брали участь в реакції.

Апаратне оформлення каталітичної установки приведено на рис. 2.1.

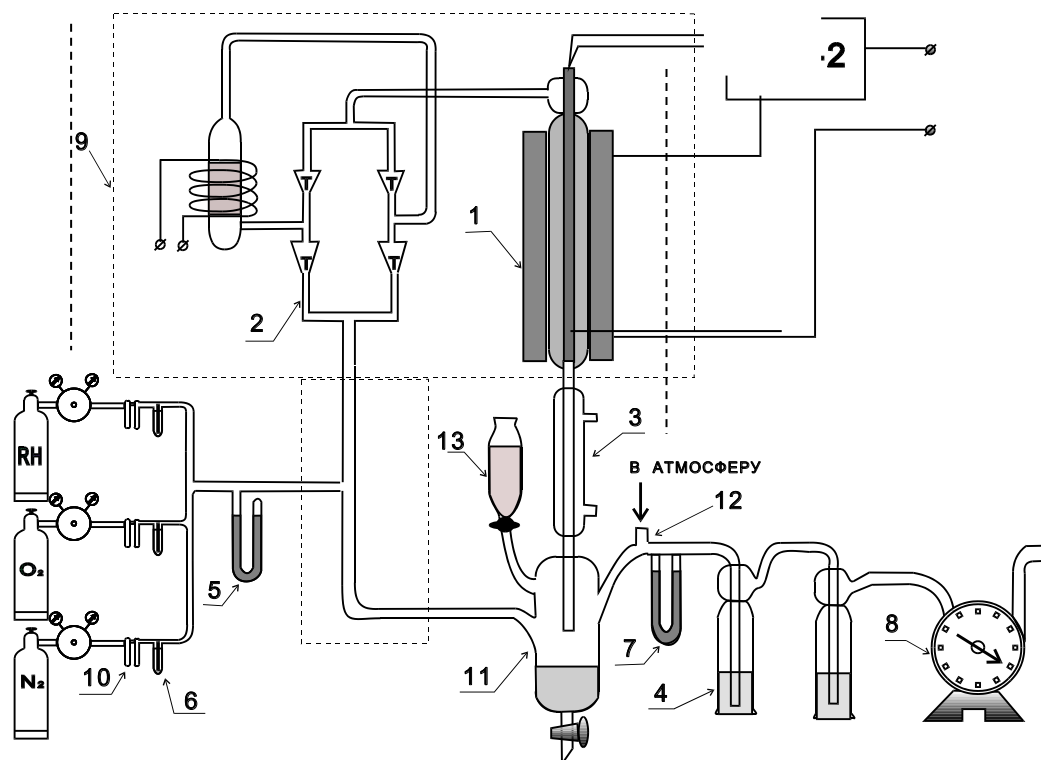


Рис. 2.1. Схема каталітичної установка з гартуванням:

1-реактор; 2 - циркуляційний насос; 3 - холодильник (гартувальний пристрій); 4 - поглинальні склянки; 5 – манометри; 6,7-реометри; 8- газовий лічильник; 9 – термостат; 10 – поглинювачі; 11 - збірник конденсату; 12 - триходовий кран; 13 - система для промивки.

При впуску вихідної реакційної суміші в реактор відмічали час, який був початком досліду. Після встановлення стаціонарного режиму реакції відбирали проби для аналізу. Після закінчення досліду конденсат із збірника, воду з дренсельних склянок і промивні води зливали в колбу і піддавали кількісному аналізу на вміст цінних продуктів окиснення вуглеводню.

2.2. Фізико-хімічні аналізи

Процес окиснення вуглеводнів на фосфаті кобальту вивчався на каталітичній установці проточного типу. Газоподібні продукти реакції аналізувались газоаналізатором ВТІ-2. Сумарний вихід альдегідів визначався гідроксиламінним методом, суть якого полягає в наступному: 10 мл. 0,5 н розчину гідроксиламу солянокислого додають до попередньо відтитрованого по метилоранжу до нейтральної реакції розчину. Залишають на 20 хв. і відтитровують 0,1 н розчином КОН. Розрахунки ведуть за формулою:

$$\% \text{ альд} = \frac{24 * V_{\text{КОН}}}{100 * V_{\text{вугл}}} \quad (2.1)$$

$V_{\text{вугл}}$ - об'єм 1 л вуглеводню при нормальних умовах;

$V_{\text{КОН}}$ - кількість, яка пішла на титрування;

$V_{\text{вугл}}$ — об'єм вуглеводню, пропущеного за час досліду.

Аналіз газової суміші на ВТІ 2 проводився методом поглинання. Метод полягає в тому, що кожен послідовний реагент поглинає тільки один компонент газової суміші і не реагує з іншими. У відповідності до цього принципу в приборі розташовані поглинальні розчини. Прокачування газу CO_2 проводились через посудину, заповнену розчином КОН.

Газ прокачували 4-5 разів до постійного об'єму. Кількість поглинутого газу приймалась за CO_2 .

Бромною водою поглинали ненасичені вуглеводні. Кількість поглинутого газу приймалась за суму C_nH_n .

Прокачуючи газ через розчин пірогалолу, визначили кількість непрореагованого кисню.

Газ, що залишився прокачували через посудину з розчином однохлористого купруму. Поглинутий розчином таз приймали за монооксид вуглецю.

Обчислення процентного вмісту окремих компонентів газової суміші проводили за формулою:

$$U_x = \frac{U_1 - U_2}{U} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

U - початковий об'єм аналізованої проби газу;

U_1 -об'єм газу перед поглинанням даного компоненту;

U_2 -об'єм газу після поглинання даного компоненту;

U_x -процентний вміст даного компоненту в пробі.

Хроматографічний аналіз [26] продуктів конденсату та газової фази проводили на серійному хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю (ДТП). У ролі газу-носія використовували гелій. Поряд з цим, для підвищення чутливості визначення газових продуктів реакції, використовували хроматограф на базі двох адсорбційно-чутливих газових детекторів (АЧГД): один – порівняльний, другий – вимірювальний. Обидва детектори були ввімкнені в електричну схему через розділювач сигналу. Напругу в ланцюзі живлення детекторів можна змінювати у межах від 2 до 10 В, що змінює їх чутливість. У ролі газу-носія використовується повітря. Газові продукти каталітичного перетворення пропану та н-бутану визначали в ізотермічному режимі на колонках, заповнених сорбентом «Poropak – Q» або

«Рогорак – Т» (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n}), молекулярне сито марки «МС-5А» або «МС-13Х» (СО), активоване вугілля марки «БУ» (СО, H_2) за ДТП.

Для повного розділення рідких продуктів конденсату були використані сорбенти «Рогорак – Q» або «Рогорак – Т». Точність хроматографічного визначення становить 10^{-4} моль/л.

2.3. Методика одержання каталізатору

Дослідження реакцій окиснення вуглеводнів проводили на фосфаті кобальту.

Фосфат кобальту готували за слідуючою методикою.

З розчину нітрату кобальту аміаком осаджували гідроокис кобальту, з якого дією ортофосфорної кислоти в подальшому одержували фосфат кобальту. Осадження проводили при постійній температурі, при постійному рН=5 осадження (рН осадження задавалось аміаком) та інтенсивному перемішуванні. Одержаний аморфний осад фосфату кобальту фіксували, відмивали від іонів NH_4^+ та NO_3^- і сушили при температурі 373 К.

Приготований таким чином каталізатор, підлягав термічній обробці при різних температурах (від 373 К до 973 К), а також обробляли реакційною сумішшю в реакторі на протязі 8-ми годин.

2.4. Результати експериментальних досліджень та їх обговорення

Пропан та н-бутан містяться в природних газах, попутних газах нафтодобування і нафтопереробки, в газах каталітичного крекінгу і можуть служити додатковим джерелом хімічної сировини при виробництві альдегідів, кислот, спиртів.

Основні результати досліджень викладені в роботах [27-29].

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

Дослідження реакції окиснення вуглеводнів проводили киснем повітря при атмосферному тиску в проточному реакторі з безперервним виводом продуктів неповного окиснення. Досліджувана суміш містила 20% вуглеводню та 80% повітря. Співвідношення пропану і бутану в пропан-бутановій суміші складало $C_3:C_4=1:1,25$. Всі дослідження проводили на гранульованому каталізаторі, діаметр зерен 2-3 мм, висота шару каталізатору –6 см.

Для одержання задовільно відтворюваних експериментальних даних установку включали на тривалий час безперервної роботи. Досліди ставили серіями. Перед початком кожної окремої серії проводили активацію каталізатору в умовах попереднього досліду серії. Після досягнення стаціонарної активності каталізатору проводили контрольні досліді.

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.

Для виявлення впливу температури на хід процесу окиснення н-бутану досліді ставили при часі контактування реакційної суміші рівному 0,2с

(рис.2.4.1), та $\tau=0,4$ (рис.2.4.2).

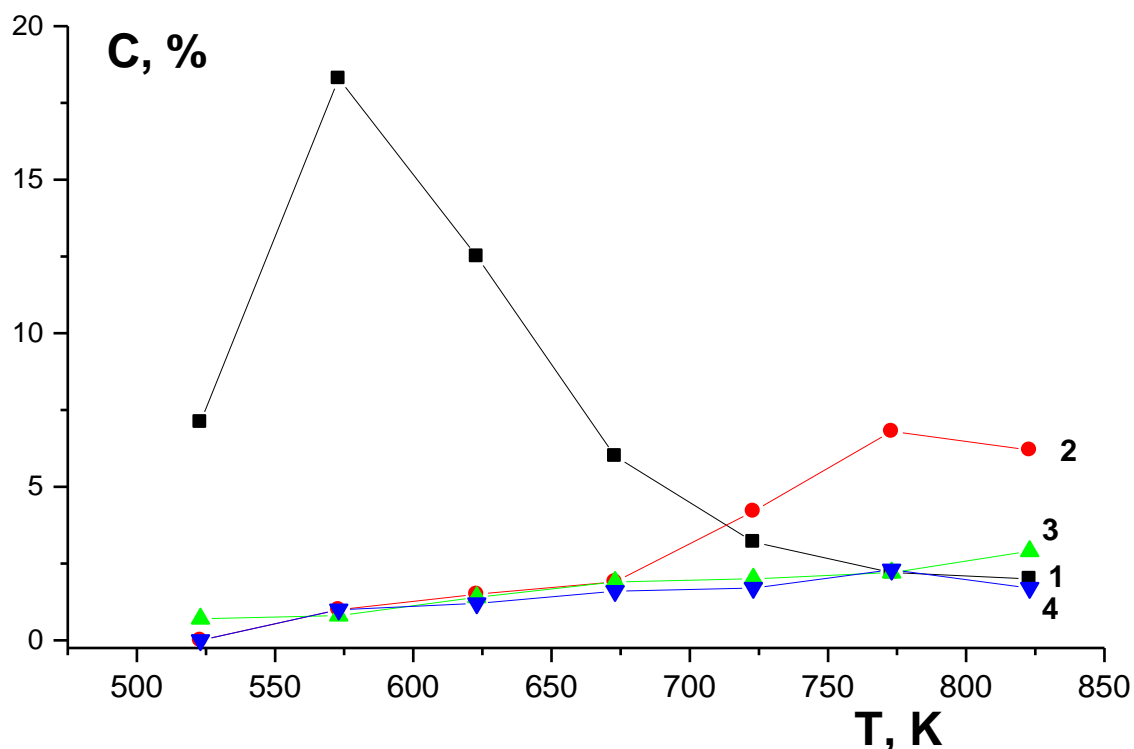


Рис.2.4.1. Вплив температури на процес окиснення бутану на фосфаті кобальту: $[C_4H_{10}]=20\%$, $[\text{повітря}]=80\%$, $\tau=0,2\text{с}$, 1- C_4H_8 , 2- CH_2O , 3- CO_2 ,4- CO .

Як видно з даних рисунку, процес окиснення н-бутану починається при температурі 500 К і основним продуктом перетворення н-бутану є бутилени. 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.

Час контактування реакційної суміші з каталізатором суттєво впливає на кінетику і якісний склад продуктів окиснення н-бутану (рис.2.4.2.)

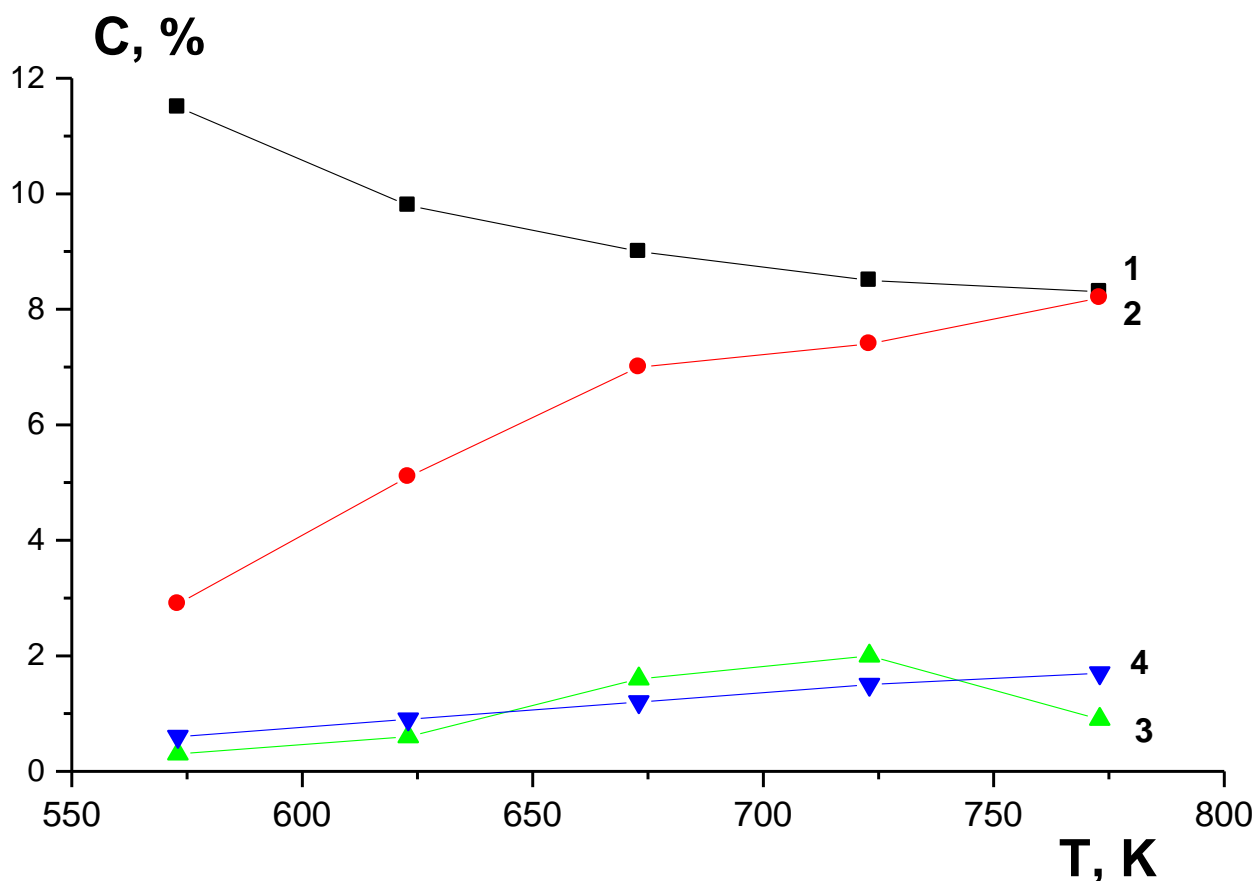


Рис.2.4.2. Вплив температури на процес окиснення бутану на фосфаті кобальту: $[C_4H_{10}] = 20\%$, $[\text{повітря}] = 80\%$, $\tau = 0,4\text{с}$, 1- C_nH_m , 2- CO , 3- CH_3COOH , 4- CO_2 .

При збільшенні часу контактування в два рази, максимум утворення ненасичених вуглеводнів з н-бутану знижується до 12% і при підвищенні температури монотонно спадає, однак при температурі 800 К їх концентрація складає близько 9%. При вищих часах контактування поряд з процесом дегідрування інтенсивно йде процес крекінгу н-бутану з утворенням нижчих ненасичених вуглеводнів. Поряд з цим зростає концентрація монооксиду карбону в суміші і з'являється оцтова кислота з максимумом біля 2-х об.% при температурі 723 К.

Вплив температури на процес окиснення пропан-бутанової суміші показано на рис.2.4.3.

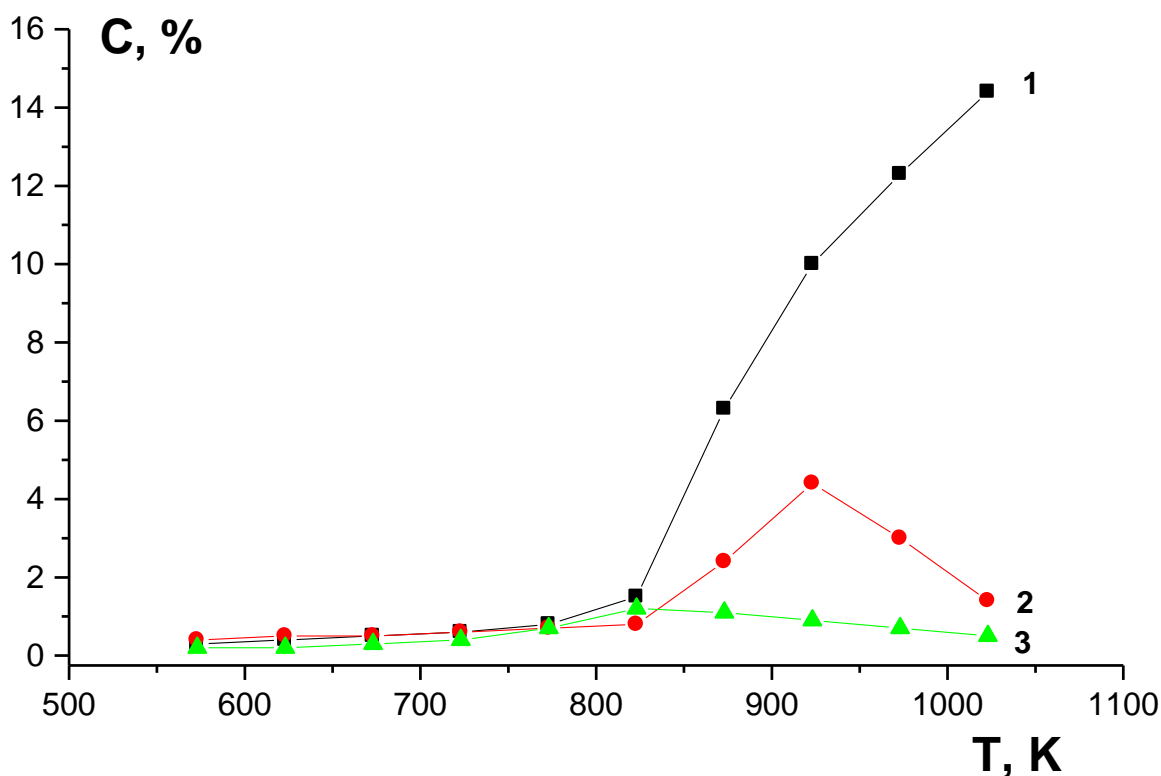


Рис.2.4.3. Вплив температури на процес окиснення пропан-бутанової суміші на фосфаті кобальту: [вугл.]=20%, [повітря]=80%, $\tau=1,8\text{с}$, 1- C_nH_m , 2- CH_2O , 3- CO_2 .

При окисненні пропан-бутанової суміші максимальна концентрація ненасичених вуглеводнів (рис.2.4.3, крива 1) – 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 (рис.2,4.3, крива 2). Концентрація вуглекислого газу в продуктах реакції не перевищує 1%.

Поскільки цінними продуктами перетворення пропану та н-бутану на фосфаті кобальту були формальдегід та ненасичені вуглеводні, то цікаво було прослідкувати залежність утворення вказаних речовин від часу контактування вихідних речовин з каталізатором (рис.2.4.4)

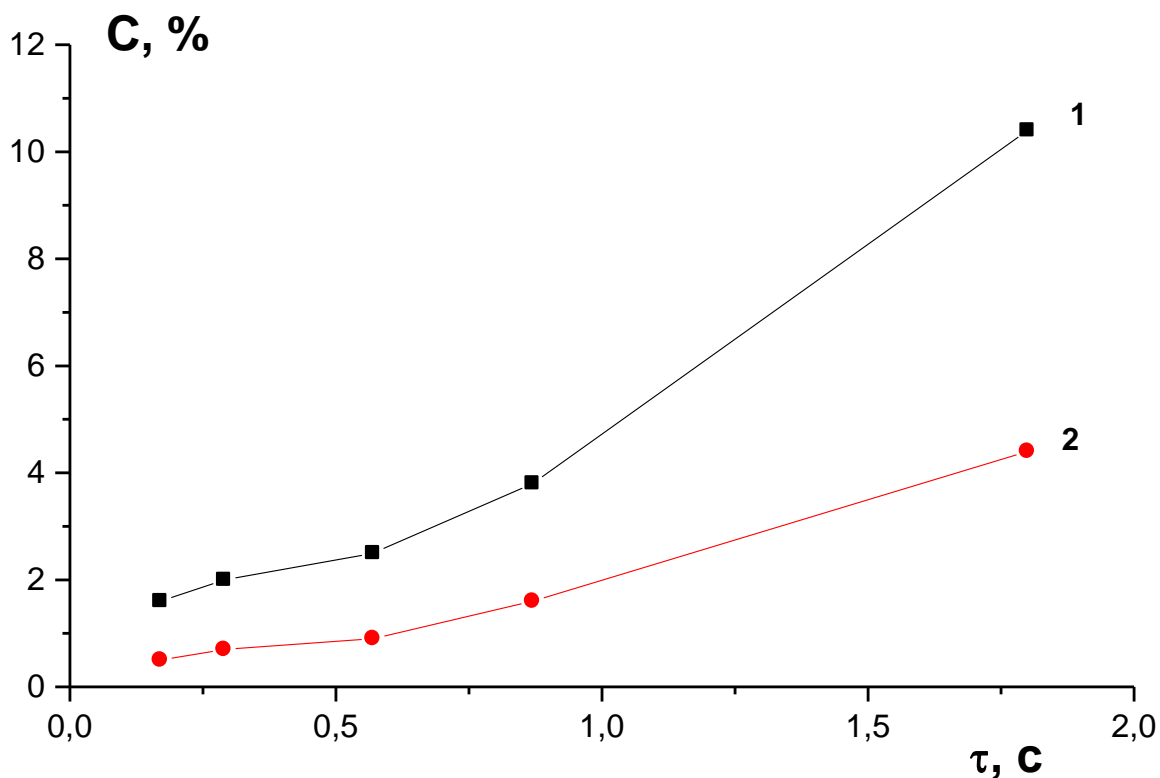


Рис.2.4.4. Залежність концентрації продуктів перетворення пропан-бутанової суміші від часу її контактування з каталізатором - фосфатом кобальту: [вугл.]=20%, [повітря]=80%, $T=923$ К, 1- C_nH_m , 2- CH_2O .

З даних рисунку видно, що збільшення часу контактування реакційної суміші з каталізатором сприяє зростанню виходу як формальдегіду, так і ненасичених вуглеводнів.

Не менш важливою характеристикою каталізатору є його селективність за тим чи іншим продуктом реакції (рис.2.4.5).

Аналіз даних рисунку 2.4.5 показує, що на дослідженому каталізаторі має місце переважно дегідрування н-бутану, так як селективність утворення бутіленів вже при температурі 500 К досягає майже 90% (крива 1). Зростання температури веде до зниження селективності за бутіленами.

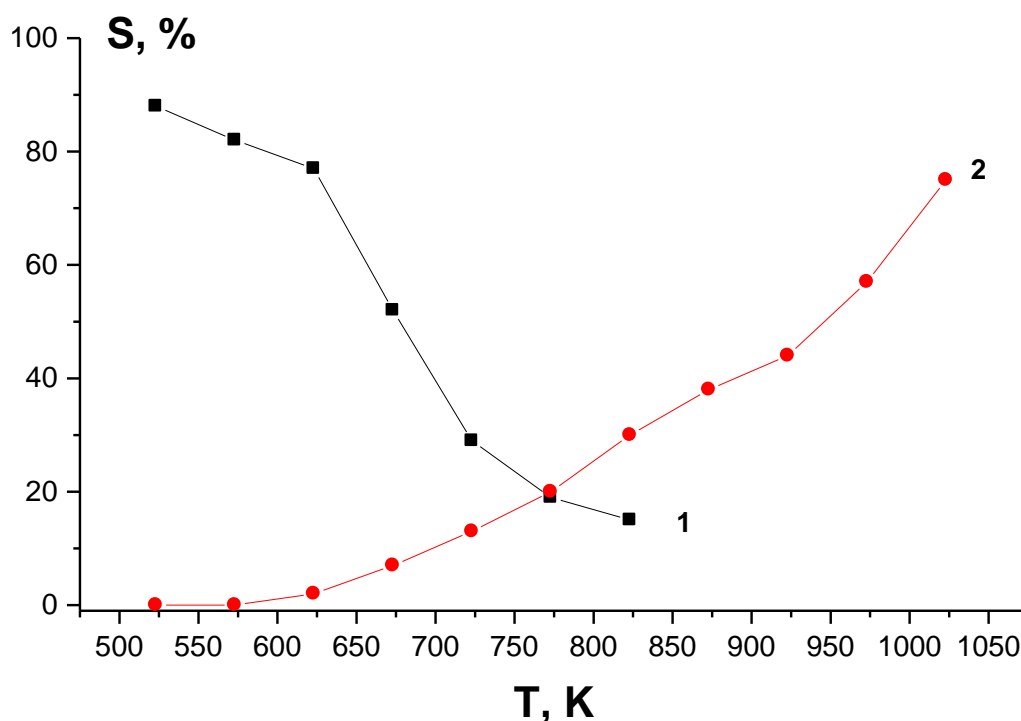


Рис.2.4.5. Вплив температури на селективність утворення продуктів перетворення вуглеводнів на фосфаті кобальту: [вугл.]=20%, [повітря]=80%, $\tau=0,2$ с, 1- C_4H_8 , 2- $C_3H_6+C_2H_4$.

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.

Про активність каталізатору судять з того, яка частка вихідної речовини перетворюється на ньому при певних умовах (рис. 2.4.6 та 2.4.7).

На рис.2.4.6 показано ступінь перетворення пропану в залежності від температури при різних часах контактування реакційної суміші з каталізатором. При підвищенні температури ступінь перетворення пропану на фосфаті кобальту росте і при температурі близько 1000 К складає 75 %.

Час контактування ж реакційної суміші з каталізатором практично не впливає на конверсію пропану.

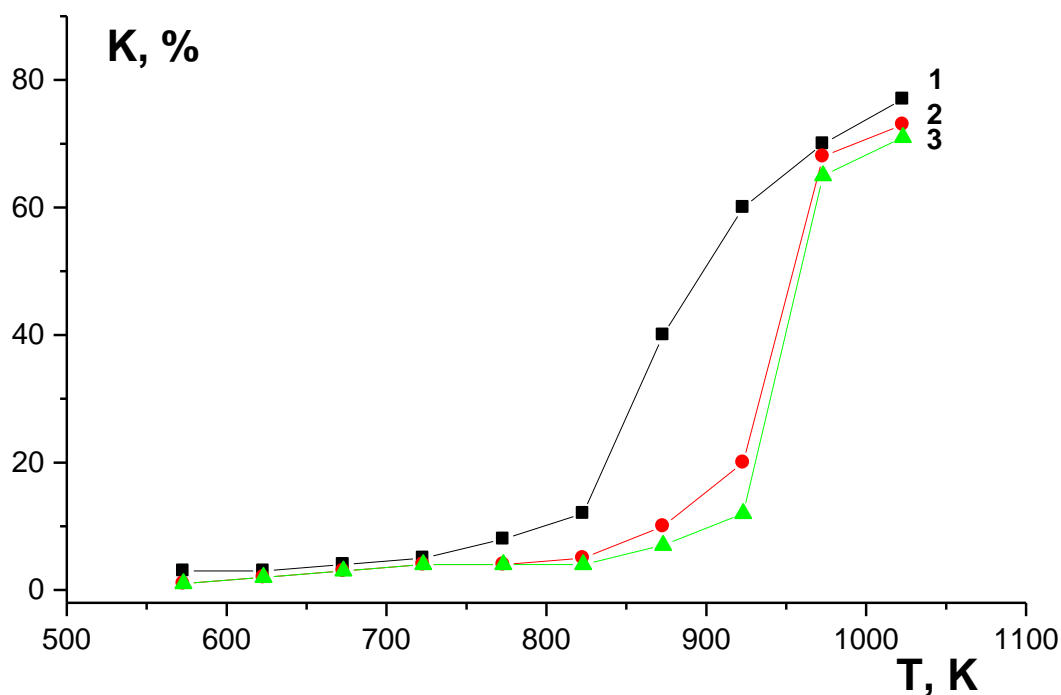


Рис.2.4.6. Залежність конверсії пропану від температури на фосфаті кобальту: [пропан]=20%, [повітря]=80%, 1-τ =1.8с, 2-τ =0,4с 3-τ =0,2с

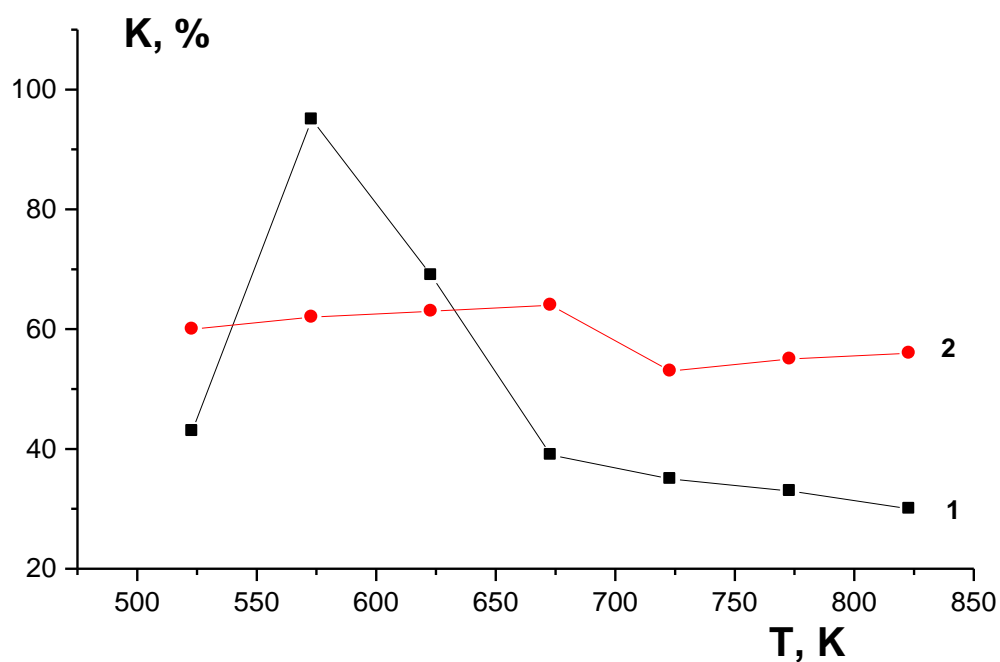


Рис.2.4.7. Залежність конверсії бутану від температури на фосфаті кобальту: [бутан]=20%, [повітря]=80%, 1-τ =0,2с, 2-τ =0,4с

Однак, цей параметр вже суттєво впливає на ступінь перетворення н-бутану (рис.2.4.7). При часі контактування рівному 0,2 с при температурі 600 К конверсія бутану досягає 95% за рахунок утворення бутиленів, які є основним продуктом реакції в даних умовах. При підвищенні температури ступінь перетворення н-бутану зменшується, так як зповільнюється процес дегідрування вуглеводню, а процес окиснення вуглеводню в області температур 600-800 К йде повільно на даному каталізаторі.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано каталізатор – фосфат кобальту за розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ННІХЕ ДВНЗ «УжНУ» методикою.
2. Досліджено процес окиснення пропану, н-бутану та пропан-бутанової суміші на синтезованому каталізаторі.
3. Встановлено, що цінними продуктами перетворення досліджуваних вуглеводнів є формальдегід, оцтова кислота та ненасичені вуглеводні (етилен, пропілен, бутилени).
4. Підібрано оптимальні умови процесів перетворення вуглеводнів: при $T = 573\text{K}$ і $\tau = 0,2\text{с}$. з н-бутану утворюється близько 20 об.% бутіленів (селективність процесу складає 90%) , з пропан –бутанової суміші при $T = 1000\text{K}$ і $\tau = 1,8\text{с}$. можна одержати близько 15% ненасичених вуглеводнів ; 4,5 об.% формальдегіду ($T = 923\text{K}$, $\tau = 1,8\text{с}$).
5. Встановлено, що даний каталізатор досить активний : конверсія пропану при $T = 1000\text{K}$ і $\tau = 1,8\text{с}$ складає 80%, а н-бутану – 95% ($T = 573\text{K}$, $\tau = 0,2\text{с}$.)
6. Доцільно проводити подальше дослідження даного каталізатору для підвищення його активності, селективності та вибіркості за цінними продуктами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Vedrine J.C. Heterogeneous partial oxidation and oxidative Dehydrogenation catalysis on mixed metal oxides. *Catalysts*. 2016, 6(2). 22.
2. Дзямко В.М. Особливості перетворення пропану на оксидних каталізаторах: Дис. канд. хім. наук: 02.00.04 Київ, КНУ ім. Т. Шевченка, 1995.
3. Zichittella G., Stahelin S., Goedicke F.M. Selective propylene production via propane oxychlorination on metal phosphate catalysts. *ASC Catal.* 2019, 9(6). 5772-5782.
4. Grant G.T., Venegas J.M., McDermont. Aerobic oxidation of light alkanes over solid metal oxide catalysts. *Chem. Rev.* 2018, 118, 5. 2769-2815.
5. Lefebvre F. Acid catalysis by heteropolyacids: Transformations of alkanes. *Current Catalysis*, 2017, 6, 2. 77-89.
6. Глибоке окиснення вуглеводнів на природному морденіті / Дзямко В.М., Ершов Б.М., Староста В.І., Бабій В.О., Осійський Е.Й. // *Наук. вісник Ужгородського університету, серія «Хімія»*, 2001, вип.6.-с.190-194.
7. Nickel doping MnO₂ with abundant surface pits as highly efficient catalysts for propane deep oxidation/ Chen L., Jia J., Ran R., Song X./ *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369. 1129-1137.
8. Insights into the behaviour of the catalytic combustion of propane over spinel catalysts/ Gao G., Wang S., Lv L., Li D., Yue X./ *Catalysis Letters*, 2020. 3617-3625.
9. Synthesis of acrolein from partial oxidation of propane on Mo-V-Te-P-O catalysts prepared by different methods/ J.Huachang, Lu Weimin, W.Huilin// *Catalysis Communication*, 2004, V.5, №1.21-24.
10. Selective oxidation of propane to acrolein over MoPO₄/SiO₂ catalysts/ Y.Xiaodong, W.Weizheng and other// *Cuihua Xuebao*, 2003, V.24, №10.769-774.
11. K.Tomokazu, V.Damien, V.Wataru . Hydrothermal synthesis of a new Mo-V-O complex metal oxide and its catalytic activity for the oxidation of propane// *Ch.Letters*, 2003, V.32, №11.1028-1029.

12. Гомонай В. І. Фізико-хімічні основи підбору гетерогенних катализаторів окиснення n-алканів: Автореф. дис. докт. хім. наук. Київ, 1990. 34 с.
13. Голуб Н.П. Особливості перетворення етану на кислотних катализаторах: Автореф. дис. канд. хім. наук. Київ, 1996. 21с.
14. Guo J., Zhong Sh., Shao H. Study of propane dehydrogenation to propene with carbon dioxide on Pd-Cu/MoO₃-SiO₂ catalyst. *Peop. Rep. China*, 2003, V.28, №5. 1-6.
15. Oxidative dehydrogenation of propane on supported catalyst/ Li Hong-bo, Zhu H., Liu Jie and other// *Peop. Rep. China*, 2003, V.20, №10. 589-592.
16. Oxidative dehydrogenation of propane over supported catalyst/ Jibril B., Al-Zahrani S., Abasaeed A. and other// *Cat. Com.*, 2003, V.4, №11 .579-584.
17. Barbero, Bibiana P., Cadus, Luis E. Molybdenum role: Mo-Sm-V-O catalytic system for propane oxidative dehydrogenation// *Applied Catalysis*, 252(1), 2003.133-147.
18. Дзямко В.М. Перетворення пропану в формальдегід на ферум фосфаті// *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*, 2022, № 2(48), с.116-121.
19. Дзямко В.М. Парціальне каталітичне окиснення пропану на алюмосилікатних катализаторах// *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*, 2022, № 1(47), с.93-98.
20. Dummer N.F., Bartley J.K., Hutchings G.J. Vanadium phosphate materials as selective oxidation catalysts. *Advances in Catal.* 2011, 54. 189-247.
21. Mamoru Ai. Oxidation activity of iron phosphate and its character. *Catalysis today*. 2003, 85 (2-4), 193-198.
22. Wang Y. Selective oxidation of hydrocarbons catalyzed by iron-containing heterogeneous catalyst. *Research on chemical intermediates*. 2006,32, 235-251.
23. Verdine J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J. Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions. *Catalysis today*, 2013, 217, 57-64.
24. 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.

25. Synthesis and performance of vanadium-based catalysts for the selective oxidation of light alkanes/ Chu W., Luo L., Paul S., Liu Y., Khodakov A., Bordes E. // *Catalysis Today*, 2017, 298, 145-157.
26. Гомонай В.І., Осійський Е.Й., Дзямко В.М. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення $C_1 - C_4$ вуглеводнів. *Праці І Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії, Львів, Україна*. 1997, С. 71–74.
27. Фриган А.І., Дзямко В.М. Каталітичне окиснення пропану на складних оксидних каталізаторах. Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (10 травня 2024 р.). - Ужгород: вид. «Говерла», 2024. С. 51-52.
28. Дзямко В.М., Фриган А.І. Каталітичне окиснення C_3-C_4 -вуглеводнів на фосфаті кобальту. Тези доповідей 79-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (26 лютого 2025 р.). Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2025. С. 55–56.
29. Дзямко В.М., Фриган А.І. Каталітичне дегідрування н-бутану на фосфаті кобальту. Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (22 травня 2025 р.). –Ужгород: вид. «Говерла», 2025. с. 51. [Електронне видання].

РЕЗЮМЕ

Синтезовано каталізатор – фосфат кобальту за розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ННІХЕ ДВНЗ «УжНУ» методикою.

Досліджено процес окиснення пропану, н-бутану та пропан-бутанової суміші на синтезованому каталізаторі.

Досліджено процес окиснення вуглеводнів на синтезованому каталізаторі та підібрано найкращі умови їх перетворення до ненасичених вуглеводнів та формальдегіду.

SUMMARY

The cobalt-phosphate catalyst is obtained by the method of sedimentation according to the Department of Physical and Colloid Chemistry method. The process of oxidation of propane, n-butane and propane-butane mixture on a synthesized catalyst are investigated. The best conditions for their transformation to unsaturated hydrocarbons and formaldehyde were selected.