ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 307-312

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 307-312

УДК 544.146.5

ISSN 1729-4428

Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловський

Особливості механізму гетерогенного каталітичного окиснення газоподібних вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів

Інститут термоелектрики НАН України та Міністерства освіти і науки України
Головпошта. а/с 86, 58002 м. Чернівці, Україна, тел.(03722) 44422, E-mail: anatychuk@ite.cv.ua

Досліджений механізм гетерогенного окиснення газоподібних вуглеводнів в умовах зустрічної подачі реагентів. Показано, що в шарі каталізатора реалізуються різні механізми окиснення. Головними чинниками зміни механізму є розподіл температури, концентрації реагентів та умови адсорбції на поверхні каталізатора. З'ясовано участь об'єму оксидного каталізатора в загальному механізмі гетерогенного окиснення газоподібних вуглеводнів.

Ключові слова: гетерогенне окиснення, механізм процесу, каталізатор, вуглеводень.

Стаття поступила до редакції 07.11.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

Вивчення складних хімічних реакцій, зокрема реакцій каталітичного окиснення вуглеводнів, вимагає рішення задачі визначення кінетичних констант [1], що неможливо простими графічними методами на основі безпосередніх вимірювань швидкостей відповідних процесів [2]. Задача аналізу кінетичної моделі складної хімічної реакції вирішується з метою ідентифікації механізму перебігу реакції, а також оптимізації умов проведення процесу (в даному випадку процесу глибокого каталітичного окиснення вуглеводнів в умовах зустрічної подачі реагентів).

В літературі не існує єдиної думки відносно механізму перебігу реакцій глибокого окиснення насичених вуглеводнів. Основним дискусійним питанням є проблема стадійності і механізму входження кисню в продукти реакції [3]. В одному випадку (за адсорбційним механізмом) кисень адсорбується на поверхні каталізатора і вступає у взаємодію з адсорбованим вуглеводнем з утворенням продуктів глибокого окиснення або проміжних продуктів з подальшим доокисненням до CO_2 і H_2O. У другому випадку (за стадійним механізмом) адсорбовані молекули вуглеводню реагують з киснем поверхневого шару каталізатора, а його склад регенерується в наступній стадії взаємодії з молекулярним киснем [4]. В різних умовах може реалізуватися як один, так і інший механізм. Боресков Г.К. [5] відмічає, що при високих температурах більш імовірні стадійні окисно-відновні механізми реакцій каталітичного окиснення на оксидних каталізаторах. Більшість експериментальних даних також вказує на стадійність цих процесів. Це означає їх перебіг через сукупність спряжених стадій.

Метою даної роботи є визначення особливостей механізму каталітичного окиснення вуглеводнів в умовах зустрічної подачі реагентів на каталізатор для оптимального керування цим процесом.

Результати дослідження та їх аналіз

За способом активації реагентів реакції каталітичного окиснення поділяють на два типи.

Перший – реакції нуклеофільного окиснення, в яких ряд послідовних елементарних стадій починається з активації органічної молекули шляхом видалення атому водню з наступною нуклеофільною атакою іонами кисню оксиду каталізатора [6]. Взаємодія вуглеводню з іоном кисню оксиду призводить до утворення π-алільного комплексу, який заряджений негативно. Взаємодія з катіоном металу призводить до перерозподілу електронної густини, в адсорбованому стані комплекс набуває позитивного заряду. Сумарний процес можна представити у вигляді двох стадій.

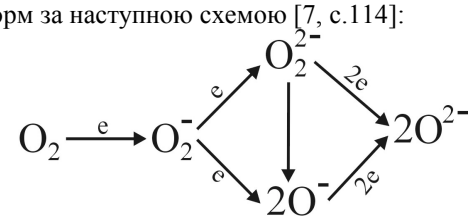
$$\text{I.}\ -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + O^{2-} \longrightarrow \left[-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\right]^{-} + OH^{-}$$

$$\text{II.}\ \left[-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\right]^{-} + 2M^{n+} \longrightarrow \left[-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\right]^{+} + 2M^{(n-1)+}$$

Перша стадія – кислотно-основна реакція перенесення водню, друга стадія окисно-відновна реакція. Тобто для активації органічної молекули каталізатор повинен виконувати обидві функції:

кислотно-основну і окисно-відновну [6].

Другий тип – реакції електрофільного окиснення, які починаються з активації молекули кисню з утворенням збуджених форм молекулярного O_2^- або атомного O^- радикалів. При адсорбції кисню на оксидних каталізаторах можливо утворення іонних форм за наступною схемою [7, с.114]:



Молекулярні і атомні іон-радикали O_2^- і O^- відіграють головну роль в окиснювальному каталізі. Ступені їх участі в конкретній каталітичній реакції можуть сильно відрізнятися [3].

Всі ці форми кисню – сильно електрофільні реагенти, які атакують органічну молекулу в місці максимальної електронної густини. В якості первинних продуктів утворюються органічні пероксиди з подальшим розривом зв'язку С–С і утворенням продуктів глибокого окиснення – CO_2 і H_2O [6].

При понижених температурах в процесі глибокого окиснення насичених вуглеводнів утворюються проміжні сполуки, які дають продукти м'якого окиснення [8]. Окиснення вуглеводнів за достатньо високих температур призводить до утворення комплексів карбонатно-карбоксилатного і форміатного типу, які повністю окиснюються до CO_2 і H_2O, реалізується механізм відновлення – окиснення поверхні каталізатора.

Поява декількох паралельних шляхів може бути пов'язана, з одного боку, двоякою реакційною здатністю молекули вуглеводню. Тобто, під час каталітичного окиснення насичених вуглеводнів киснева атака може призводити до розриву зв'язку С-Н і зв'язку С-С. У першому випадку утворюються продукти м'якого окиснення, у другому – деструктивне окиснення з утворенням CO_2 і H_2O.

З іншого боку паралельна схема пов'язана з існуванням різних форм адсорбованого кисню, який має різну реакційну здатність, або з наявністю різних типів активних центрів на поверхні каталізатора.

В цілому, каталітичне окиснення вуглеводнів – це складна реакція, яку можна описати двомаршрутним механізмом.

$$\begin{array}{lll} O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO & (1) & \\ B + Z \rightarrow ZB & (2) & \\ B + ZO \rightarrow BO + Z & (3) & \text{(I)} \\ ZB + ZO \rightarrow BO + 2Z & (4) & \\ O_2 + 2ZB \rightarrow 2BO + 2Z, & (5) & \end{array}$$

де B – вуглеводень; Z – активний центр поверхні каталізатора; ZB, ZO – адсорбовані форми вуглеводню і кисню; BO – продукти реакції.

Сукупність етапів включає до себе 2 маршрути: адсорбційний (механізм Ленгмюра-Хіншельвуда), і ударний (механізм Ілі-Рідила).

Механізм (I) доповнюється буферною стадією

$$B + Z \rightarrow (ZB).$$

де (ZB) – проміжна сполука, яка не приймає участі в основній реакції.

Основний механізм даної реакції можна представити у вигляді графа (рис. 1).

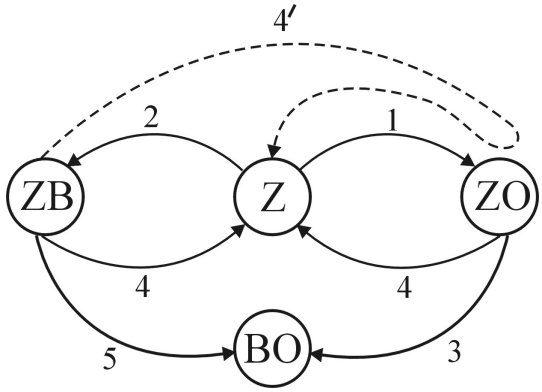


Рис. 1. Граф для загального механізму глибокого окиснення вуглеводнів киснем повітря.

Проведення процесу каталітичного окиснення за приведеним механізмом в умовах зустрічного надходження реагентів дозволяє значно збільшити ефективність процесу оскільки появляється можливість впливати на його перебіг у різних шарах каталізатора. Це витікає з таких міркувань [9]:

1) швидкість адсорбції газоподібних реагентів слабо залежить від температури, адсорбція відбувається з достатньою швидкістю і при низьких температурах;

2) швидкість десорбції стає значною тільки при високих температурах;

3) при низьких температурах достатньо швидко забезпечується такий склад поверхні каталізатора, при якому вміст проміжних сполук ZO і ZB стає значним. В умовах зустрічної подачі реагентів цей вміст неоднаковий в різних частинах каталізатора: на вході повітря переважає ZO, на вході вуглеводню – ZB. Однак існує прошарок каталізатора, де концентрації ZO і ZB збігаються.

На каталізатор подається вуглеводень, кисень надходить з протилежного боку шляхом природної дифузії [10]. При температурі T_1 (рис. 2) відбувається адсорбція кисню і вуглеводню на вільних центрах поверхні. Коли величина покриття має середнє значення, швидкість реакції вже достатньо висока. Температура підвищується до T_2 і адсорбовані речовини ZO і ZB реагують між собою, утворюючи продукт реакції BO. З рис. 2 видно, що максимальна температура і, відповідно, максимальна швидкість реакції досягається за умови ZO = ZB = 0,5.

Адсорбційний механізм загального виду (I) в умовах зустрічної подачі реагентів доповнюється механізмом, який включає стадії послідовної адсорбції:

$$\begin{array}{lll} O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO & (1) & \\ B + Z \rightarrow ZB & (2) & \\ B + ZO \rightarrow ZBO & (3) & \text{(II)} \\ 2ZB + O_2 \rightarrow 2ZBO & (3') & \end{array}$$

$ZO + ZBO \rightarrow BO + 2Z$ (4)
$ZBO + ZB \rightarrow BO + 2Z$ (4′)

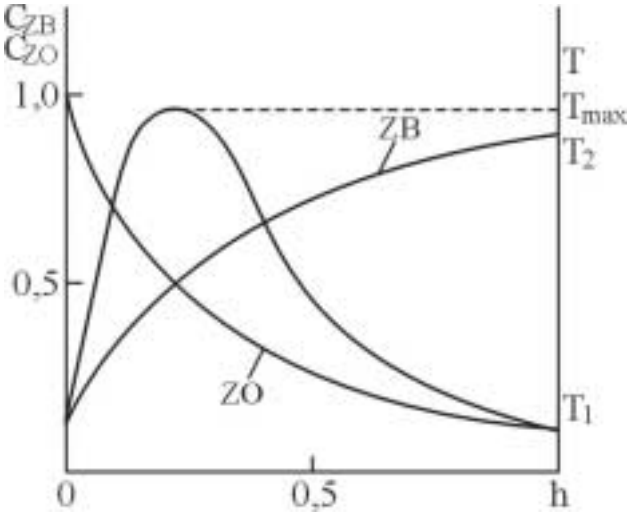


Рис. 2. Розподіл концентрації адсорбованих реагентів (C_{ZB}, C_{ZO}) і температури (T) по товщині шару каталізатора (h).

Згідно описаного механізму один з реагентів адсорбується з газової фази на активних центрах поверхні. Далі до нього приєднується другий газоподібний реагент, і дві проміжні речовини реагують між собою. Описаний механізм можна представити у вигляді графа (рис. 3).

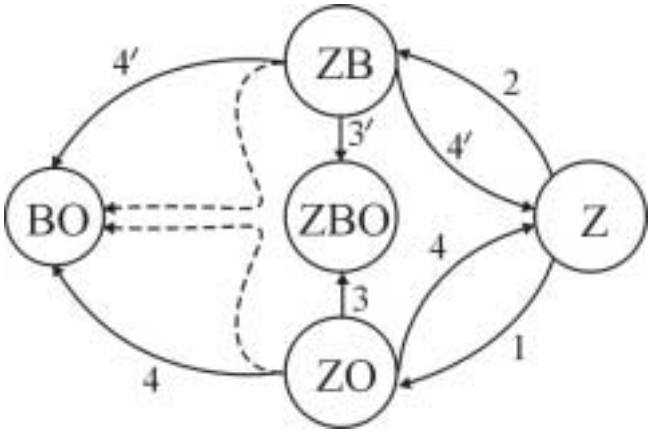


Рис. 3. Граф для механізму послідовної адсорбції.

В процесі окиснення вуглеводнів особливо активні багатокомпонентні каталізатори на основі 3d-металів. В шарі каталізатора шпінельної структури, який містить іон кобальту, під час глибокого окиснення пропан-бутанової суміші відбувається утворення аніонних вакансій □ за схемою:

$Co_{1,15}Cr_{0,75}Fe_{1,14}O_4 \rightarrow [Co_{1,15}Cr_{0,75}Fe_{1,14}O_{4-x}\square_x]^{*} + xO_2$

Іонізація вакансій за термічною активацією призводить до появи надлишкового негативного заряду, який впливає на електронний стан Co в змішаному каталізаторі. Co з стану $3d^6$ переходить у стан $3d^{6+\Delta}$. Останній є проміжним між Co^{3+} і Co^{2+} у відновленому стані. При цьому на межі розділу фаз в ході каталізу створюється надрівноважна концентрація вакансій $\square_x$, які дифундуючи до поверхні, служать центрами дисоціативної адсорбції кисню з газової фази. Надрівноважна поляризована структура $[Co_{1,15}Cr_{0,75}Fe_{1,14}O_{4-x}\square_x]^{*}$виконує транспортну функцію, тобто підводить необхідну кількість кисню з об'єму каталізатора до активних центрів окиснення на поверхні. Такий механізм перенесення кисню підтверджений авторами роботи [11] на прикладі багатокомпонентних каталізаторів, які містять кобальт і залізо.

Процеси обміну кисню між поверхнею і об'ємом каталізатора описуються моделлю [12], яка відповідає сукупності стадій:

$O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$ (1)
$B + Z \rightarrow ZB$ (2)
$ZB + ZO \rightarrow BO + 2Z$ (3) (III)
$B + ZO \rightarrow BO + Z$ (4)
$ZO + Z_v \rightarrow Z_vO + Z$ (5)
$Z_vO + Z \rightarrow (ZO)' + Z_v$ (6),

де Z_v – активні центри в об'ємі каталізатора; Z_vO – кисень, розчинений в об'ємі каталізатора; (ZO)′ – нереакційноздатний поверхневий кисень.

Даний механізм також реалізується в умовах зустрічної подачі реагентів на каталізатор. Його можна представити у вигляді графа (рис. 4).

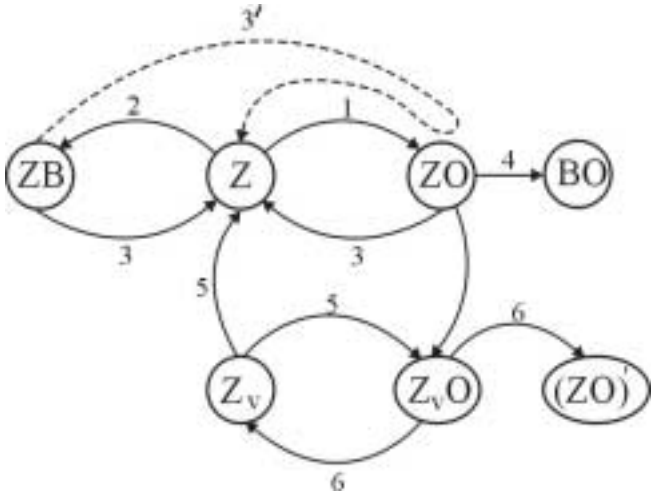


Рис. 4. Граф для механізму, який включає стадії обміну кисню з об'ємом каталізатора.

Цей механізм відрізняється від прийнятого двумаршрутного механізму стадіями 5 і 6, які відображають обмін киснем між поверхнею і об'ємом. В стадії (6) утворюються нереакційноздатна сполука кисню. Аналіз даної моделі дозволив зробити висновки про збільшення часу встановлення стаціонарного стану зі зменшенням констант швидкості обмінних реакцій стадії (5). Зі збільшенням константи швидкості утворення нереакційноздатного (ZO)′ зменшується сумарна концентрація працюючих активних центрів поверхні, а стаціонарна швидкість утворення CO_2 зменшується.

Методами математичного моделювання створена та досліджена модель гетерогенного процесу окиснення вуглеводнів в умовах зустрічного надходження реагентів на каталізатор. Розраховані та

експериментально підтверджені розподіли температур і концентрацій реагентів в шарі каталізатора різної товщини, розрахований розподіл швидкості реакції в шарі волокнистого та гранульованого каталізатора. Відповідні залежності наведені на рис. 5-7.

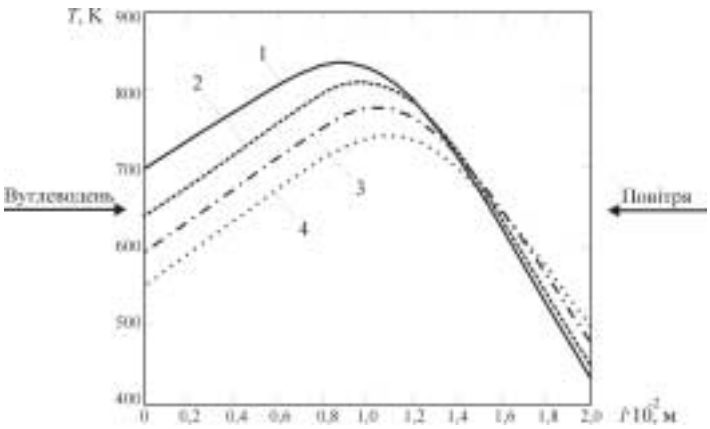


Рис. 5. Розподіл температури в шарі волокнистого каталізатора товщиною $1{,}3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

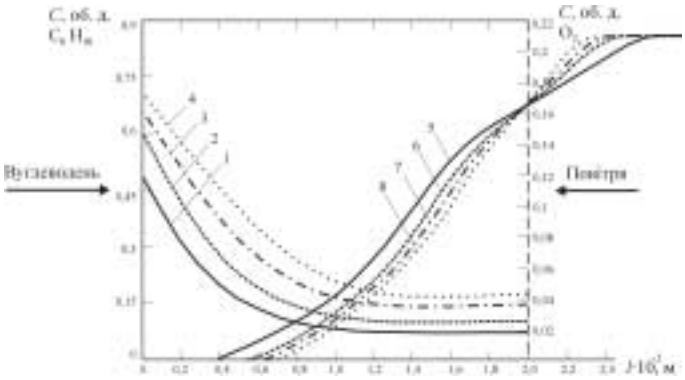


Рис. 6. Розподіл концентрації вуглеводню в шарі волокнистого каталізатора товщиною $1{,}3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11 та кисню: 5 –0,28; 6 –0,56; 7 – 0,83; 8 – 1,11.

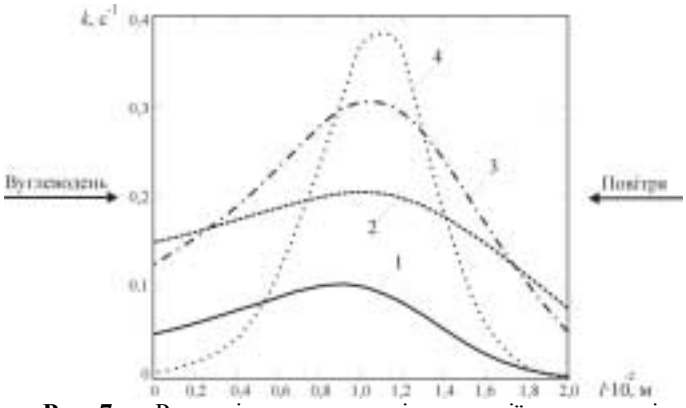


Рис. 7. Розподіл швидкості реакції в шарі волокнистого каталізатора товщиною $1{,}3\cdot10^{-2}$ м при швидкості подачі вуглеводню, $см^3/с$: 1 – 0,28; 2 – 0,56; 3 – 0,83; 4 – 1,11.

Математична модель і теоретично отримані розподіли температур, концентрацій реагентів і швидкості реакції в шарі каталізатора добре узгоджуються з експериментальними результатами, отриманими на каталізаторах різної структури в умовах зустрічної подачі реагентів.

Таким чином, на прикладі пропану механізм глибокого окиснення вуглеводнів на твердих оксидних каталізаторах в умовах зустрічної подачі реагентів можна представити наступною схемою.

Пропан хемосорбується на поверхні оксидного каталізатора за механізмом дисоціативної адсорбції (символом Z позначено активний центр поверхні каталізатора) [13].

$$2Z + C_3H_8 \rightarrow Z - C_3H_7 + Z - H \qquad (1)$$

Адсорбція кисню відбувається за схемами

$$Z + O_2 \rightarrow Z - \dot{O}_2 \qquad (2)$$

$$2Z + O_2 \rightarrow 2Z - \dot{O} \qquad (3)$$

Якщо пропан з газової фази попадає на ділянку поверхні, яка покрита киснем, то протікають процеси з утворенням нормальних і ізопропільних радикалів, які, або десорбуються в об'єм, або сорбуються на поверхні каталізатора, утворюючи металоорганічні сполуки з катіонами поверхні.

$$Z - \dot{O}_2 + C_3H_8 \rightarrow Z - O - OH + \dot{C}_3H_7 \qquad (4)$$

$$Z - \dot{O} + C_3H_8 \rightarrow Z - OH + \dot{C}_3H_7 \qquad (5)$$

У випадку, коли такі радикали слабо зв'язані з поверхнею каталізатора за достатньо високих температур (400-500 ºС), вони дають початок гомогенним ланцюговим реакціям за механізмом гетерогенно-гомогенного каталізу Полякова-Ковальського [14].

Якщо ці радикали реагують з адсорбованим киснем, то реакція протікає за схемою

$$Z - \dot{O}_2 + \dot{C}_3H_7 \rightarrow Z - O_2 - C_3H_7 \qquad (6)$$

Взаємодія абсорбованих форм кисню і вуглеводню приводить до наступної реакції:

$$Z - \dot{O}_2 + Z - C_3H_7 \rightarrow Z - OOH + Z - \dot{C}_3H_6 \qquad (7)$$

Радикали за схемою (7) реагують з киснем газової фази з утворенням пероксидних радикалів

$$Z - \dot{C}_3H_6 + O_2 \rightarrow Z - C_3H_6 - \dot{O}_2 \qquad (8)$$

Під час розкладу цих пероксидних радикалів утворюються ацетальдегід і формальдегід, подальша взаємодія з киснем газової фази призводить до утворення продуктів глибокого окиснення – CO_2 і H_2O.

$$Z - C_3H_6 - \dot{O}_2 \rightarrow CH_3CHO, CH_2O \rightarrow CO_2, H_2O \qquad (9)$$

У надлишку вуглеводню (при відсутності достатньої кількості кисню) у відповідних температурних умовах відбувається процес окиснювальної полімеризації:

$$Z - C_3H_6 - \dot{O}_2 + C_3H_8 \rightarrow \text{полімеризація}. \qquad (10)$$

Кількість утворених продуктів окиснювальної полімеризації визначена експериментально [10] і складає близько 17 % за час роботи Co-Cr-Fe каталізатора в складі каталітичного джерела тепла

протягом 4 тисяч годин.

Аналіз приведеної схеми показав, що у системі із зустрічним надходженням реагентів (пропану і повітря) в шарі каталізатора, який знаходиться на вході вуглеводню, переважають реакції (1), (4), (5), (10). На вході повітря переважно протікають реакції (2), (3), (6)-(9).

В центральній частині каталізатора, де спостерігається найвища температура і максимальна швидкість реакції окиснення, мають місце всі приведені реакції. Однак утворення продуктів полімеризації супроводжується процесом окиснювальної деструкції в присутності кисню і під впливом високих температур з утворенням CO_2 і H_2O.

Висновки

1. Особливості гетерогенного окиснення газоподібних вуглеводнів за умови зустрічної подачі реагентів зумовлюють реалізацію різних механізмів окиснення у різних шарах стаціонарного шару каталізатора. Реалізація того чи іншого механізму залежить від розподілу температур і концентрації реагентів, умов адсорбції на поверхні каталізатора.
2. Адсорбційний механізм окиснення вуглеводнів в умовах зустрічної подачі реагентів доповнюється механізмами, які включають стадії послідовної адсорбції з утворенням проміжних адсорбованих сполук, а також процеси обміну кисню між поверхнею і об'ємом каталізатора. За достатньо високих температур (400-500 ºС) взаємодія вуглеводнів з адсорбованим киснем з утворенням радикалів призводить до реалізації гомогенно-гетерогенного механізму.
3. Термічна активація оксидних каталізаторів на основі 3d-металів призводить до іонізації кисневих вакансій, які служать центрами дисоціативної адсорбції кисню з газової фази. Оксидний каталізатор при цьому виконує транспортну функцію підведення необхідної кількості кисню з об'єму каталізатора до активних центрів окиснення на поверхні.

Струтинська Л.Т. – канд. хім. наук, старший науковий співробітник;
Михайловський В.Я. – канд. хім. наук, провідний науковий співробітник.

[1] В.Г. Горский, С.И. Спивак. Степень полноты экспериментальной информации при восстановлении кинетических или равновесных констант сложных химических реакций. / В кн. *Математические методы химической термодинамики.* Наука, Новосибирск. 224 с., сс. 139-158 (1982).
[2] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высшая школа, М. 400 с. (1974).
[3] Т.Г. Алхазов, Л.Я. Марголис. *Глубокое каталитическое окисление органических веществ.* Химия, М. 186 с. (1985).
[4] С.Л. Киперман. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе.* Химия, М. 349 с. (1979).
[5] Г.К. Боресков. *Гетерогенный катализ.* Наука, М. 304 с. (1986).
[6] Е. Хабер. Механизм активации углеводородов на оксидних катализаторах // *Кинетика и катали,* **28**(1), сс. 74-85 (1987).
[7] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках.* Наука, М. 235 с. (1979).
[8] Г.И. Голодец. *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.* Наукова думка, К. 374 с. (1978).
[9] Ю.Ш. Матрос. *Каталитические процессы в нестационарных условиях.* Наука, Новосибирск. 227 с. (1987).
[10] Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловський. Використання фазових модифікаторів для підвищення активності Co-Cr каталізаторів у процесі окиснення газоподібних вуглеводнів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 521-525 (2003).
[11] О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. *Неравновесные процессы в катализе*. Химия, М. 288 с. (1990).
[12] Г.С. Яблонский, В.И. Быков, В.И. Елохин. *Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа.* Наука, Новосибирск. 222 с. (1984).
[13] Л.Я. Марголис. *Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов.* Химия, Л. 362 с. (1967).
[14] И.И. Иоффе, Л.М. Письмен. *Инженерная химия гетерогенного катализа.* Химия, М. 453 с. (1965).

L.T. Strutynska, V.Ya. Mykhailovsky

Peculiarities of the Mechanism of Heterogeneous Catalytic Oxidation of Gas-like Hydrocarbons under Conditions of Opposite Reagents Delivery

Institute of Thermoelectricity of NAS Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine
General P.O. Box 86, 58002, Chernivtsi, Ukraine, tel. (03722) 44422, E-mail: anatych@inst.cv.ua

The mechanism of heterogeneous oxidation of gas-like hydrocarbons under conditions of opposite reagents delivery is investigated. Different oxidation mechanisms are shown to be realized in catalyst layer. The main factors of mechanism change include temperature distribution, reagent concentration and absorption conditions on catalyst surface. The contribution of oxide catalyst volume to general mechanism of heterogeneous oxidation of gas-like hydrocarbons is elucidated.