

УДК 541.183:541.241.5

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ І КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ФОСФАТУ ВАНАДІЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ

Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Голуб Н.П., Баренблат І.О.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Проблема підбору каталізаторів є одною з основних проблем, що стоять перед дослідниками, які займаються каталізмом. Ця проблема розв'язується в двох напрямках: приготування каталізаторів з задалегідь заданими властивостями і зміна їх в потрібному напрямку шляхом зовнішніх дій. Помічено, що всі активні каталізатори процесів окиснення і відновлення відрізняються за своїм складом, але мають одну загальну властивість – вони обов'язково містять хоча б один з елементів, розташованих в другій половині великих періодів Періодичної системи Д.І. Менделєєва, тобто елементів з незаповненим d-оболонками (V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni) (1). Згідно уявлень Даудена і Уеллса (2), існує залежність каталітичної активності від структури катіону, причому максимум швидкості каталізу відповідає структурі, яка містить елементи  $d^3$ ,  $d^7$ ,  $d^9$ . В роботах (3,4) встановлено, що фосфати тривалентного Fe і Al мають досить високу активність і селективність в реакції окиснення метану, але їх активність залежить від умов виготовлення (рН осадження, термічної обробки). Виходячи з вищезгаданих міркувань, було цікавим дослідити вплив термічної обробки на фізико-хімічні і каталітичні властивості фосфату ванадію, що і стало метою даного дослідження.

### Експериментальна частина

Ванадій фосфатний каталізатор готували за методикою розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії УжНУ ( ). Виготовлений ванадій фосфатний каталізатор піддавався термічній обробці, вимірювались величини питомої поверхні

його після термообробки при досліджуваних температурах, знімались термограми і дебаєграми, ІЧ-спектри, а також досліджувались каталітичні властивості.

Питома поверхня каталізатора вимірювалась по низькотемпературній адсорбції азоту ваговим методом і розраховувалась за рівнянням БЕТ. Для встановлення структури фосфату знімались дебаєграми на приладі УРС-55А в камері РДК-57 на мідному випромінюванні і проводився хімічний аналіз по методиці, описаній в роботі (5).

Диференціально-термічний аналіз проводився на приладі НТР-62М в посудинах Степанова (наважка досліджуваної речовини 2-3 г) з використанням комбінованої хромель алюменевої термопари. Еталоном служив прожарений окис алюмінію. Швидкість нагрівання і охолодження встановлювалась автоматично і складала 280 К/хв.

ІЧ-спектри одержували на спектрофотометрі ИКС-14А в області 2000-600  $cm^{-1}$ . Для виготовлення зразків користувались трьома методиками: 1) пресування в таблетки з KBr, 2) суспендування зразка в вазеліновому маслі, 3) виготовлення плівок шляхом випаровування з легких розчинників.

Каталітична активність досліджувалась в реакції окиснення метану на проточно-циркуляційній установці із застосуванням гартування продуктів реакції холодною поверхнею, коли розвиток об'ємних процесів, які приводять до утворення кінцевих продуктів реакції, сильно гальмується. Проведення процесу у вибраних нами умовах давало змогу у випадку утворення на

катализаторі помітних кількостей формальдегіду, виводити його із зони реакції без помітного доокиснення. З другого боку, повна відсутність формальдегіду в продуктах реакції може служити доказом того, що окиснення метану не супроводжується утворенням формальдегіду. Окиснення проводилось в реакторі, який являє собою кварцеву трубу довжиною 270 мм і внутрішнім діаметром 30 мм. В усіх дослідях висота шару катализатора і його вага були однакові. Швидкість циркуляції метано-кисневої суміші певного складу ( $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ ) у всіх дослідях дорівнювала 150 л/год., а швидкість подачі реакційної суміші змінювалась від 3 до 13 л/год. В роботі вивчалась залежність виходів  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  від швидкості подачі реакційної суміші при температурах катализатора 573, 623, 673, 723, 773, 823, 873, 923 К.

Перед початком дослідів протягом 5 годин проводили активацію катализатора вихідною метано-кисневою сумішшю, попутно, через певний час проводили аналізи на  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  для контролю степені активації. Кількість формальдегіду визначалась гідроксиламіним методом. Аналіз

газоподібних продуктів проводили хроматографічно. За одержаними експериментальними даними розраховували загальну швидкість утворення продуктів реакції, швидкості утворення кожного продукту ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ ), конверсію і селективність катализатора по  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , використовуючі розрахункові формули, приведені в роботах (4,6).

#### Результати дослідів та їх обговорення

Термічний аналіз показав, що при термічній обробці фосфату ванадію спостерігаються два ендотермічні ефекти при температурах 401 К і 453 К, обумовлені виділенням води і один екзотермічний ефект при 923 К, зв'язаний з фазовим перетворенням. Термічна обробка в межах температур 373-873 К помітно не впливає на величину питомої поверхні, тоді як дальше підвищення температури до 923 К приводить до більш ніж дворазового зменшення питомої поверхні фосфату ванадію, як це впливає із таблиці 1.

Співставляючи ці дані з термографічними, можна зробити висновок, що помітне зменшення питомої поверхні фосфату ванадію (з 9 до 3,4 м<sup>2</sup>/г) при температурі 923 К відповідає його фазовому перетворенню.

**Таблиця 1.** Залежність питомої поверхні ванадій фосфатного катализатора від термічної обробки.

Температура термічної обробки, К						
Повітряно-сухий	373	573	773	873	923	973
Питома поверхня в м <sup>2</sup> /г						
9,7	9,7	9,0	8,9	9,0	3,4	3,3

Порівняння рентгенограм повітряно-сухого і прожареного при 923 К зразків фосфату ванадію вказує на те, що вони дають різну рентгенографічну картину. На порошкових рентгенограмах цих зразків спостерігається зміщення дифракційних ліній, яке узгоджується із змінами відповідних значень міжплощинних відстаней.

Ці зміни можуть бути пояснені утворенням нової сполуки при фазовому перетворенні. Для підтвердження цього припущення були проведені хімічний аналіз та ідентифікація

рентгенограм з еталонними карточками (ідентифікація проводилась по картотечі американського товариства випробування матеріалів ASTM).

Нам вдалося встановити, що повітряно-сухий фосфат ванадію має формулу  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В процесі термічної обробки при температурі 923 К проходить фазове перетворення його, і вище цієї температури ми маємо  $\text{V}_2\text{O}_5$ , при цьому питома поверхня більш ніж у два рази зменшується.

В таблиці 3 приводяться дані по окисненню метану на ванадій-фосфатному катализаторі.

Таблиця 3. Кінетичні характеристики каталітичного окиснення метану на фосфаті ванадію.

Температура, K	V подачі в л/год.	Швидкість утворення продуктів реакції в л/год	Селективність в %			Конверсія в %
			CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	
1	2	3	4	5	6	7
773	3	0,04	58,0	42,0	-	1,4
	5	0,053	45,0	55,0	-	1,2
	7	0,055	44,0	56,0	-	1,0
	9	0,061	42,0	58,0	-	0,7
	11	0,062	41,5	58,5	-	0,52
	13	0,062	40,3	59,7	-	0,48
823	3	0,061	44,0	56,0	-	2,07
	5	0,062	39,0	62,0	-	1,44
	7	0,066	38,0	62,0	-	1,21
	9	0,067	31,0	63,0	-	0,85
	11	0,066	27,0	73,0	-	0,61
	13	0,076	27,0	73,0	-	0,61
873	3	0,077	52,0	44,0	12,0	2,56
	5	1,104	44,9	42,5	15,6	2,07
	7	0,122	43,4	41,6	20,0	1,97
	9	0,124	41,0	38,2	23,8	1,38
	11	0,145	34,0	44,0	22,0	1,32
	13	0,160	29,0	47,3	23,7	1,23
923	3	0,333	55,2	22,3	22,5	10,1
	5	0,449	43,5	25,4	30,1	8,8
	7	0,446	38,3	21,7	39,5	6,4
	9	0,513	32,6	13,4	54,0	5,7
	11	0,534	27,4	12,7	59,7	4,8
	13	0,550	21,6	9,3	69,0	3,9

В результаті експерименту було встановлено, що в межах температур 573-723 K ванадій-фосфатний каталізатор майже не каталізує процес окиснення метану, каталітична дія його починається з температури 773 K. В межах температур 773-873 K основними продуктами реакції є формальдегід і CO. Помітні кількості CO<sub>2</sub> в продуктах появляються тільки при температурі 923 K, при цій же температурі різко збільшується загальна швидкість утворення всіх продуктів реакції і конверсія. При температурі 923 K і швидкості подачі суміші 3 л/год. Конверсія = 10,1 %.

ІЧ-спектр ванадій-фосфатного каталізатора в повітряно-сухому стані

характеризується інтенсивною смугою поглинання води в області її деформаційних коливань 1610  $cm^{-1}$ , вузькою дуже інтенсивною смугою 1350  $cm^{-1}$ , яка, очевидно зв'язана з валентними коливаннями подвійного зв'язку P=O (7), а також суцільною областюпоглинання в інтервалі 1100-900  $cm^{-1}$ . Крім цього, в спектрі спостерігається чітка смуга 710  $cm^{-1}$ , яка, згідно з літературними даними, може бути зумовлена наявністю зв'язку V=O (8). Спектр ванадій-фосфатного каталізатора, прожареного при 773 K помітно відрізняється від спектра каталізатора, в повітряно-сухому стані. Різко зменшується інтенсивність смуг поглинання води та зв'язку P=O. Суцільна

область поглинання в інтервалі  $1100-900\text{ см}^{-1}$  розділяється на дві чітко виражені смуги:  $1088$  і  $945\text{ см}^{-1}$ . Смуга  $1088\text{ см}^{-1}$  відноситься до валентних коливань тетраедра  $\text{PO}_4^{-3}$ , а смуга поглинання  $945\text{ см}^{-1}$ , згідно (7) є характерною для зв'язку –P-O-P-. Тут слід відзначити, що зменшення інтенсивності смуги поглинання  $1350\text{ см}^{-1}$ , подвійного зв'язку P=O і поява широкої несиметричної смуги  $945\text{ см}^{-1}$ , для пірофосфатної групи -P-O-P-, свідчить про перебудову структури каталізатора внаслідок термообробки. Поява пірофосфатної групи -P-O-P- підтверджується і даними рентгеноструктурного аналізу. В спектрі ванадій-фосфатного каталізатора, прожареного при  $923\text{ K}$  спостерігається дальше зменшення інтенсивності смуг поглинання  $1350\text{ см}^{-1}$ . Менш чіткою у порівнянні із спектром зразка, прожареного при  $773\text{ K}$ , стає характерна для ортоаніонів  $\text{PO}_4^{-3}$  смуга поглинання  $1088\text{ см}^{-1}$ , з'являється нова смуга  $820\text{ см}^{-1}$ , яка знаходиться в хорошій відповідності з літературними даними (8) і характерна для ІЧ-спектру  $\text{V}_2\text{O}_5$  в кристалічному стані. Отже, із зростанням температури термообробки йде дальша зміна структури каталізатора, що теж цілком узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу.

Приведені вище результати дозволяють зробити припущення, що утворення  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процесі термічної обробки і є основною

причиною збільшення питомої активності каталізатора.

Слід відмітити, що для одержання якісних ІЧ-спектрів ванадій-фосфатного каталізатора найзручніше користуватись методом утворення тонких плівок після випаровування із леткого розчинника, так як  $\text{KBr}$  активно взаємодіє з каталізатором з виділенням  $\text{Br}_2$ , а вазелінове масло має в області  $1400-1150\text{ см}^{-1}$  дуже інтенсивні власні смуги поглинання, які накладаються на спектр каталізатора і роблять неможливим процес розшифровки спектрів.

### Література

1. Г.К. Боресков. Кинетика и катализ, 1, 5, 1970.
2. Dawden D., Wells D., Proc. 2-th Intern. Congress, Catalysis, Paris, p. 73, 1960.
3. О.М. Асталаш, В.И. Гомонай, В.В. Гродзицкий, Б.М. Ершов, И.Ю. Ковач, К.Ю. Секереш. X Украинская республиканская конференция по физической химии, "Наукова думка", К., 79, 1972.
4. В.И. Гомонай, К.Ю. Секереш. Катализ и катализаторы, "Наукова думка", К., вып. 11, 1974.
5. G. Ladwing and E. Thilo, Z. Chem., 4, In. 1964.
6. Г.М. Юрьев, Г.К. Боресков, В.В. Поповский, В.А. Чигитина, Л.С. Егорова, Кинетика и катализ, 12, 140, 1971.
7. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд-во "Мир", М., 1966.
8. Б.Е. Зайцев, З.И. Ежкова, И.И. Иоффе. Кинетика и катализ, 4, 755, 1966.

## PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITIES OF VANADIUM-PHOSPHATE IN METAN OXIDATION REACTION INVESTIGATION

Gomonay V.I., Szekeresh K.Ju., Golub N.P., Barenblat I.O.

Vanadium-phosphate catalyst was synthesized and it was investigated the catalytic activity into metan oxidation reaction.