

УДК 541.183:541.241.5

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗВ'ЯЗКУ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ФОСФАТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ З УМОВАМИ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

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

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

Різними авторами експериментально встановлено (1-4), що від умов осадження (рН середовища, температури осадження, концентрації вихідних речовин) залежить склад кінцевого продукту, а звідси і активність одержаного фосфатного каталізатору.

Метою цього дослідження було вивчити зв'язок каталітичної активності і фізико-хімічних властивостей фосфату хрому з рН середовища, при якому проводилось його осадження.

Осадження хромфосфатного каталізатору проводилось зливанням розчинів нітрату хрому і фосфату амонію. Фосфат амонію готували нейтралізацією фосфорної кислоти аміаком.

Було виготовлено три партії каталізаторів, які відрізнялись значенням рН осадження – 5,7 і 9. Осаджений каталізатор відмивали від іонів NH_4^+ і NO_3^- дистильованою водою на воронці Бюхнера, після сушили при температурі 373-383 К. Висушений каталізатор таблетували в таблетки, які потім дробили і просіювали через сито. Бралась фракція розміром 3-4 мм. Одержані взірці каталізаторів піддавались термічному і рентгеноструктурному аналізу, а також визначалась їх питома поверхня.

Диференціально-термічний аналіз проводився на приладі НТР-62И в судинах Степанова з застосуванням комбінованої хромель-алюмінієвої термопари. Еталоном служили прожарена окис меді. Швидкість

нагріву і охолодження задавалась автоматично і складала 280 К/хвилину.

Термічний аналіз показав, що при термічній обробці фосфатів хрому осаджених при рН=7 і 9 ендотермічних ефектів не спостерігається, а спостерігається екзотермічний ефект, зв'язаний з фазовим переходом при температурі 1093 К для фосфату хрому, осадженого при рН=7 і температурі 1068 К для фосфату хрому, осадженого при рН=9. Для фосфату хрому, осадженого при рН=5 ні ендотермічних ефектів, ні екзотермічних ефектів не спостерігалось.

Із даних рентгенографічного аналізу випливає, що взірці фосфатів хрому, які одержані при рН=7 і рН=9 до термічної обробки являють собою аморфні речовини, в процесі ж термічної обробки проходить їх кристалізація. Ці фосфати після термічної обробки рентгенокристалічні. Фосфат хрому, одержаний при рН=5 і після термічної обробки рентгеноаморфний.

Питома поверхня каталізаторів визначалась по низькотемпературній адсорбції азоту і розраховувалась методом БЕТ. При рН=5 питома поверхня фосфату хрому рівна $81 \text{ м}^2/\text{г}$, при рН=7 питома поверхня фосфату хрому рівна $79 \text{ м}^2/\text{г}$. Збільшення рН до 9 приводить до збільшення питомої поверхні фосфату хрому до $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Встановлено, що термічна обробка значно впливає і на величину питомої поверхні. В таблиці 1 приводяться дані по впливу рН і температурної обробки на величину питомої поверхні фосфату хрому.

Таблиця 1. Впливу рН і температурної обробки на величину питомої поверхні фосфату хрома.

Каталізатор	рН осадження	Термічна обробка				
		Величина питомої поверхні в м ² /г				
		383 К	623 К	773 К	973 К	Після роботи
Фосфат хрома	5	84	69	67	65	65
	7	79	65	50	42	42
	9	170	78	70	40	40

Каталітична активність фосфатних каталізаторів вивчалась в процесі окиснення метану проточно циркуляційним методом з застосуванням гартування. В роботі вивчалась залежність виходу продуктів реакції від швидкості подачі вихідної суміші при температурах каталізатору 773, 823, 873, 923 і 973 К. Швидкість подачі суміші змінювалась від 3 л/год. До 15 л/год. Перед початком дослідів протягом 5 годин проводилась активація каталізаторів вихідною метано-кисневою сумішю певного складу (CH₄:O₂=2:1). Хімічний контроль зводився до визначення в продуктах окиснення метану вмісту формальдегіду, CO₂, O₂, CO, H₂, CH₄. Кількісне визначення формальдегіду проводилось гідроксиламінім методом. Аналіз газоподібних продуктів проводили хроматографічним методом. На основі аналізів розраховувались:

1. Загальна швидкість утворення всіх продуктів реакції, швидкість утворення CH₂O, CO₂ і CO по формулі:

$$W_i = \frac{V \cdot C_i}{S \cdot g}$$

де W_i – швидкість утворення і-го компоненту;
V – швидкість подачі реакційної суміші в л/год.;

C_i – концентрація і-го компоненту в об'ємних долях;

S – питома поверхня в м²/г;

Q – наважка каталізатору в г.

2. Селективність каталізатору по CH₂O, CO₂ і CO по формулі:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum C_i} \cdot 100\%$$

де $\sum C_i$ – сумарна концентрація всіх продуктів реакції;

S_i – селективність каталізатору по і-му компоненту в %;

В таблиці 2 приводяться дані по впливу рН осадження на склад продуктів окиснення метану і селективність фосфатних каталізаторів. Дані приводяться для температури каталізаторів 873 К, швидкості подачі реакційної суміші 5 л/год., швидкості циркуляції 150 л/год.

Як видно з таблиці 2 збільшення рН осадження веде не тільки до збільшення величини питомої поверхні фосфату хрома, але змінює загальну каталітичну активність і селективність фосфату.

Таблиця 2. Впливу рН осадження на склад продуктів окиснення метану і селективність фосфатних каталізаторів.

Ката-лізатор	рН осадження	Швидкість утворення продуктів реакції в л/год				Селективність в %		
		W _{здр}	W _{CH₂O}	W _{CO₂}	W _{CO}	S _{CH₂O}	S _{CO₂}	S _{CO}
Фосфат хрома	5	0,2278	0,0394	0,1633	0,0250	8,5	80,5	11
	7	0,2080	0,0127	0,1235	0,0621	1,3	64,3	34,3
	9	0,1717	-	0,1003	0,0714	-	64,1	35,9

Із збільшенням рН з 5 до 9 зменшується загальна швидкість утворення продуктів, зменшується селективність каталізатору по CH_2O і збільшується селективність по CO . Очевидно, рН середовища визначає склад каталізатору і наявність в його складі хімічно зв'язаної води, яка приймає участь в утворенні активних центрів каталізатора, які містять ОН групи, здатні до водневого обміну. Це можуть бути протонні і апротонні центри, кількість яких залежить від рН осадження.

Література

1. Д.В. Тарасова, В.А. Дзисько, Л.К. Каракчиев, В.В. Малахов, Л.С. Мелехова, Ф.И. Бондаревська, В.И. Шинкаренко. Кинетика и катализ, XIII, вып. 1, 1972.
2. А.А. Калинин, Г.В. Кабанова, И.П. Кирилов. Известия высших учебных заведений, Химия и хим. Технология, 8, 88-93, 1965.
3. Т.А. Арефьева, Ю.А. Горин. Кинетика и катализ, XI, 176, 1970.
4. Н.Е. Маленберг, А.И. Кукина, Т.Н. Фадеева. Вестник Московского ун-та; Химия, 1, 107-113, 1968.

DEPENDENS OF CATALITIC ACTIVITIES OF PHOSPHORUM CATALYSTS TO PRODUCTION CONDITIONS INVESTIGATION

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

Chromium-phosphorum catalyst was synthesized and it was investigated the dependens of catalitic activity to physico-chemical properties.