

УДК 541.183:541.241.5

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ КОБАЛЬТВИСНИХ ФОСФАТНИХ СИСТЕМ

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

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

Наукові основи приготування і технології каталізаторів слід розглядати як два самостійних, хоча і зв'язаних між собою розділи, але які не зливаються між собою. Вони забезпечують створення сучасного промислового виробництва каталізаторів.

Тому вони являють собою сукупність інформації про різні методи приготування каталізаторів, а в межах кожного методу – сукупність фізико-хімічних закономірностей, які визначають особливості синтезу і поведінки речовин на кожній стадії вибраного методу одержання окремих класів однотипних по своїй природі речовин – каталізаторів.

До цієї сфери відносяться : питома поверхня, пориста структура, ступінь кристалізації, кристалографічні і морфологічні характеристики, фазовий склад, термостійкість, структурно-механічні і реологічні характеристики, розподіл активного компонента по поверхні носія та інше.

Чистий кобальтфосфатний каталізатор зарекомендував себе [1] як високоселективний каталізатор парціального окиснення етану, володіючи при цьому слабою активністю. Фосфат нікелю, навпаки, будучи активним каталізатором даного процесу, дає широкий спектр продуктів м'якого перетворення. Це зумовлює його невисоку вибірковість по одному конкретному продукту.

Метою даної роботи було синтезувати нові кислотно-основні каталітичні системи на основі фосфату кобальту шляхом модифікації його іонами нікелю і дослідити їх каталітичну активність в реакції парціального окиснення етану.

Методика експерименту

Складні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю синтезували згідно методики, розробленої авторами [2]. Вміст названих фосфатів варіював в процентному співвідношенні від 0,5 % до 99,5 %.

Після термообробки при відповідних температурах (від 383 К до 1173 К) вимірювали кислотність, величину питомої поверхні, розподіл активних центрів по силі, знімали термограми, рентгенограми, ІЧ-спектри. Зразки піддавали хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення їх стійкості.

Дослідження каталітичної активності складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ проводили на каталізаторі, розмір зерен якого складав 1-2 мм при атмосферному тиску в проточному реакторі з безперервним виведенням продуктів реакції, доповненого гартуючим пристроєм. Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічно та хімічними методами.

Для встановлення впливу температури та часу контактування процес окиснення етану вивчали в інтервалі температур 623 – 823 К та часу контактування 0,3 – 2,25 с. Вихідна газова суміш містила етан та кисень у співвідношенні 1:1, тобто 20% C_2H_6 та 80% повітря.

Одержані результати та їх обговорення

Синтезована серія складних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведена в табл. 1.

Таблиця 1. Назва та склад одержаних кобальтвмісних каталізаторів.

№ п/п	Склад каталізатору в масових процентах	Склад каталізатору в мольних частках
К-1	99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	1,689 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,008 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-2	99,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	1,681 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,017 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-3	75,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	1,273 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,426 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-4	50,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,849 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,852 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-5	25,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,424 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,278 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-6	1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,018 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,687 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-7	0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,008 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,695 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Із даних рентгенофазового аналізу випливає, що всі повітряно-сухі синтезовані зразки є аморфними. Проте в процесі прожарювання спостерігається утворення кристалічних структур. Це підтверджують і результати диференційно-термічного аналізу. Так адсорбційна вода виділяється практично до температури 403 K. Подальше вилучення води також не призводить до кристалізації аморфного продукту.

Слід зазначити, що порівняно з чистими фосфатами кобальту та нікелю, для складних каталітичних систем спостерігається зсув початку кристалізації в область більш високих температур. Так кристалізація твердої фази для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ у вигляді відповідного екзоэффекта на термограмі спостерігається при $T=733 \text{ K}$, для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – при $T=973 \text{ K}$. Для синтезованого складного каталізатору К-5 (25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) процес кристалізації відбувається в інтервалі 993-1043 K (рис. 1).

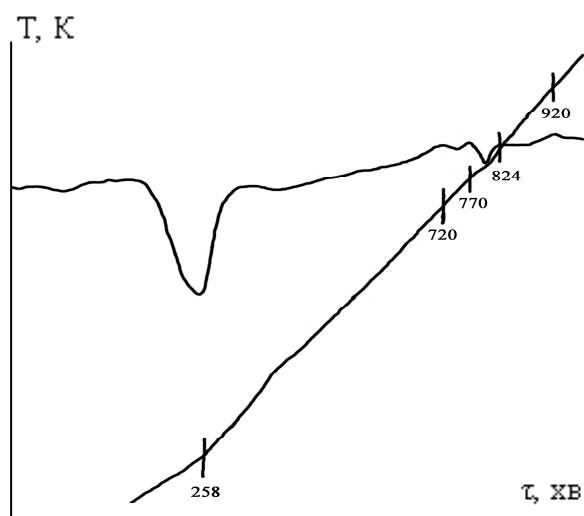


Рис.1. Термограма складного каталізатора К-5

ІЧ-спектроскопічний аналіз також засвідчив, що в процесі термічної обробки відбувається дегідратація вихідних повітряно-сухих складних систем (рис. 2, табл. 2).

Таблиця 2. Частоти смуг поглинання ІЧ-спектрів складного кобальтнікельфосфатного каталізатору 25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Віднесення смуг	Частоти (cm^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання	
	Вихідний продукт	Продукт термообробки при 973 K
$\nu(\text{OH})_{(1)}$	3455 с.	3456 сл.
$\nu(\text{OH})_{(2)}$	3165 с.	2910 сл.
$\nu(\text{OH})_{(3)}$	3045 с.	
$\delta(\text{НОН})$	1657, 1634, 1605, 1593	1692 сл, 1680 сл
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_3)$	1060 д.с., 1025 д.с.	1187 д.с., 1118 д.с., 1055 д.с.
$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_1)$	982, 950	1035, 1005, 988
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_4)$	635 пл, 595 с, 548 с.	627 сл, 613
$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_4^{3-})$	480 пл.	525 пл, 465 сл, 450 сл, 427 сл.

Для кожного зразка в одержаній складній серії характерні фундаментальні коливання, які дозволяють зробити припущення про характер координації PO_4^{3-} -іону [1]. В ІЧ-спектрах спостерігається наявність валентного $\nu_1(\text{A}_1)$ і антисиметричних – валентного $\nu_3(\text{F}_2)$ та деформаційного $\nu_4(\text{F}_2)$ коливань. Це підтверджується значним розщепленням на кілька компонентів смуг поглинання, які відповідають частотам ν_3 та $\nu_4[3,1]$.

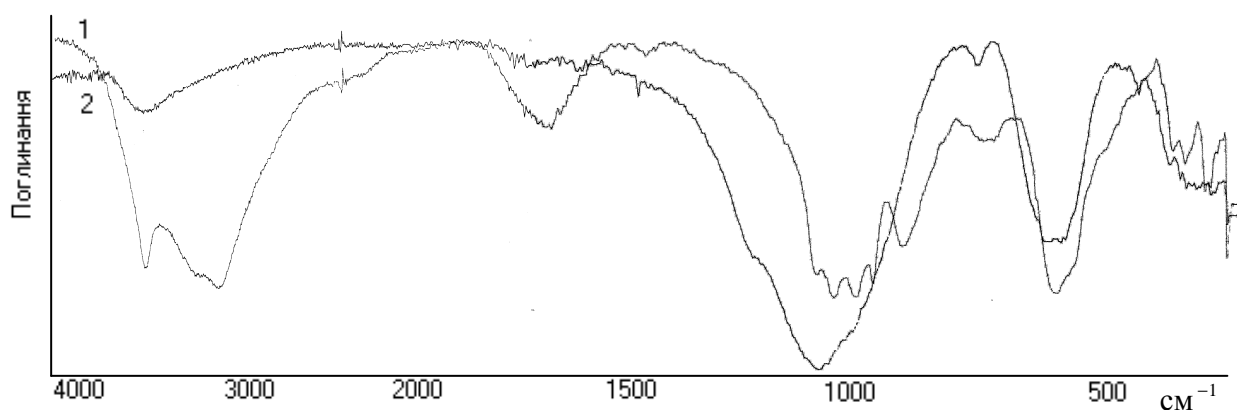


Рис. 2. ІЧ-спектр складного каталізатора 25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$:
1 – повітряно-сухого зразка; 2 – при термообробці 973 K.

Важливою характеристикою каталізатору є величина питомої поверхні. Підвищення температури сприяло і зміні величини питомої поверхні складних каталізаторів внаслідок поступової зміни структури кобальтнікельфосфатних систем та часткового спікання. Все це призводить, в кінцевому результаті, до зменшення величини питомої поверхні в процесі термообробки.

Вивчення кислотних властивостей поверхні синтезованих зразків показало, що всі кобальтнікелеві фосфатні каталізатори володіють необхідною поверхневою кислотністю [4-8]. При цьому вплив термообробки є суттєвим [2].

Так при виділенні адсорбційної води з вихідних складних фосфатів (до 403 K) звільняються кислотні ділянки, які стають доступними для індикаторів Гаммета з pK_a від +4,8 до -5,6. В результаті сумарна кислотність поверхні зразків зростає. Наступне підвищення температури ще більше сприяє зростанню кислотності каталізатору за рахунок виділення зі структури кристалізаційної води. При цьому загальна кислотність досягає максимальної величини (при температурі 673 K). Проте прожарювання фосфату при 773 – 973 K веде до переходу кристалогідратної структури у безводну сіль, що призводить, в свою чергу, до зниження загальної кислотності поверхні в цьому інтервалі температур.

В той же час для всіх каталітичних систем спостерігається незначне зростання в процесі термічної обробки концентрації слабких кислотних центрів та кислотних центрів середньої сили. Подальше підвищення температури прожарювання до 1043 K зумовлює різке зниження поверхневої

кислотності в результаті руйнування активних центрів та зменшення питомої поверхні зразків внаслідок спікання.

Таким чином в процесі синтезу складних каталітичних систем на основі фосфатів термообробку зразків доцільно здійснювати тільки до 973 K.

Результати дослідження впливу модифікування кобальтфосфатного зразка іонами нікелю на кислотні властивості поверхні показали, що внаслідок зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в структурі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ поверхнева кислотність підвищується, досягаючи максимального значення 1,25 ммоль/г (при $T=673 \text{ K}$) на зразку К-5 (25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

При температурі термообробки (973 K) узагальнююча крива залежності загальної кислотності синтезованих систем має аналогічний вигляд (рис. 3).

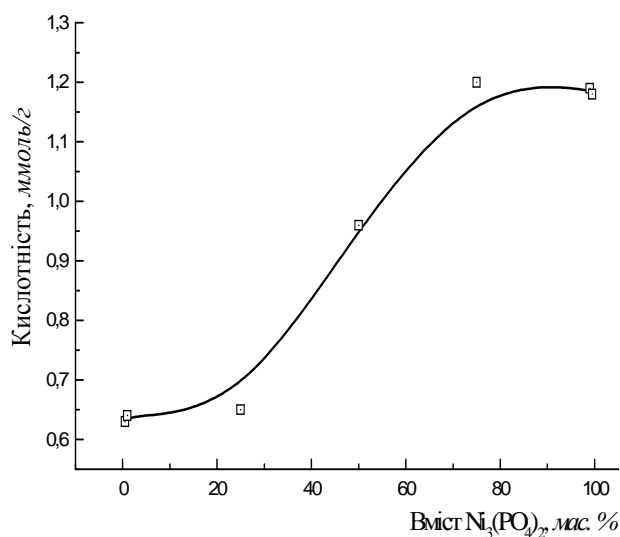


Рис. 3. Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи (при $T=973\text{ K}$).

Для зразків К-4 – К-7 одержана оптимальна кислотність, характер формування якої є практично ідентичним. При цьому на всіх складних зразках величина загальної кислотності є вищою, порівняно з чистими фосфатами ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

Аналіз експериментальних даних вказує на наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованих складних систем.

Встановлена залежність поверхневої кислотності фосфатних каталізаторів від температури прожарювання, а значить і від вмісту в них хімічно зв'язаної води, дає підстави вважати, що в процесі дегідратації іонів металів, які утворюють фосфат, з'являються вільні орбіталі. Ці вакантні орбіталі та зв'язана з ними спорідненість до електронної пари і є причиною поверхневої кислотності фосфатних каталізаторів.

Отже, результати фізико-хімічного аналізу свідчать, що для синтезованої серії каталізаторів характерна висока термічна і хімічна стійкість, розвинута поверхня, що дає змогу використати їх в каталітичних процесах.

Оскільки кислотність поверхні має вирішальний вплив на селективність каталізаторів окиснення *n*-алканів [1,8,9], тому слід очікувати, що серед синтезованих зразків будуть одержані активні і високоселективні каталізатори процесу окиснення етану.

Це наочно підтвердили результати дослідження їх каталітичної активності в даній реакції.

Встановлено, що на всіх досліджених каталізаторах продуктами каталітичного перетворення етану є етилен, моно- та діоксиди карбону. Проте виходи та кінетика їх утворення відрізняються в залежності від складу каталізатору.

Так введення в структуру фосфату кобальту вже незначної кількості іонів нікелю (зразок $99,5\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) сприяє зростанню виходу етилену, порівняно з чистим $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Кінетика утворення кожного продукту має своєрідний характер.

Криві утворення етилену та СО проходять через максимум. При цьому максимум

утворення етилену відповідає температурі 803 K , а СО – температурі 773 K . Утворення вуглекислого газу при всіх температурах каталізу дуже незначне. Оптимальний час контактування для утворення етилену становить $1,5\text{ c}$.

Подальше зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в складній системі сприяє поступовому зростанню концентрації C_2H_4 та зниженню продукту глибокого перетворення етану – СО.

Максимальний вихід етилену досягається на зразку К-5 ($25\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) і становить $37,8\text{ об. \%}$ при оптимальних умовах ($T=773\text{ K}$; $\tau=1,5\text{ c}$).

Загальна залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатору приведена на рис. 4. Вона свідчить, що як і передбачалось, наявність іонів нікелю (Ni^{2+}) в структурі вихідного кобальтфосфатного каталізатору сприяє різкому підвищенню його активності та селективності в реакції парціального окиснення етану по відношенню до цільового продукту – етилену.

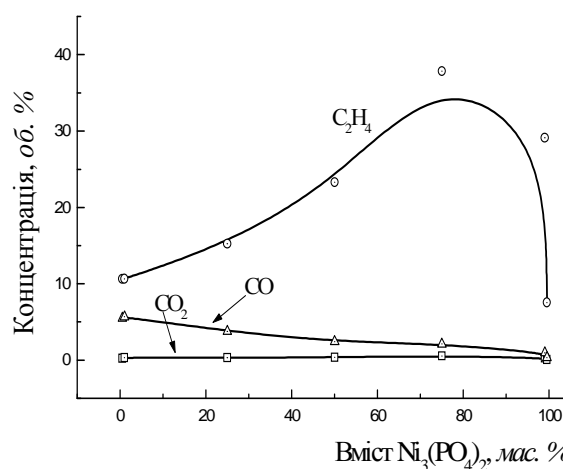


Рис. 4. Залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатору ($\tau=2,25\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}]=1:4$).

При цьому зростає як селективність по етилену (від 40% до 95%), так і виходи його (від $10,12\text{ об. \%}$ до $37,8\text{ об. \%}$), а величина конверсії етану становить 98% .

Це сприяло також і зміні напрямку перетворення C_2H_6 в кінцеві продукти, оскільки СО і CO_2 практично вже відсутні при даних умовах серед продуктів реакції.

Порівняння одержаних результатів свідчить, що існує кореляція між фізико-

хімічними параметрами та каталітичною активністю одержаних складних систем. Вирішальний вплив на селективність та активність каталізаторів даної серії зразків має, як і очікувалось, величина кислотності поверхні.

Одержані результати свідчать, запропонований спосіб модифікації дає змогу

суттєво покращити параметри каталізатора – активність та селективність.

Одержаний складний фосфат $25\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ може бути використаний в хімічній промисловості в якості ефективного каталізатору перетворення етану в етилен.

Література

1. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Дисертація на здобуття вченого ступеня к.х.н.- Ужгород.- 1996.- 175 с.
2. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю. Кислотні властивості складних кобальтвмісних фосфатних систем // Вісник УжНУ, Серія Хімія, випуск 9, 2003, с. 123-127.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1982.- 160 с.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир.- 1985.- с.215-217.
5. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes / N. Golub, V. Gomonay, P. Gomonay and K. Szekeresh // Adsorption Science and Technology, Vol. 17, № 5, p. 403-406.
6. Гомонай В.И. Закономерности подбора катализаторов селективного окисления нормальных алканов // Катализ и катализаторы.- 1989.- №26.- С.52-63.
7. Крылов О.В. Селективность и молекулярная структура гетерогенных катализаторов// Физическая химия. Современные проблемы.- М.: Химия.- 1986.- С.41-83.
8. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Диссертация на соискание ученой степени д. х. н.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 320 с.
9. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану // Дисертація на здобуття вченого ступеня к.х.н.- Ужгород. - 1978. - 140 с.

CATALYST PROPERTIES OF THE COMPLEX SYSTEMS CONTAINING COBALT

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

In the given research the acid-basic systems containing phosphate of cobalt by additions of connections nickel are synthesized. Physical and chemical properties (acidity of a surface, infra-red spectra etc.), and also catalyst properties in reaction of oxidation ethane are investigated. It is established, that additives of salts nickel raise acidity of a surface, and these promote increase of selectivity and activity. Parameters are highest are received on a sample containing $25\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.