

УДК 541.183:541.241.5

КИСЛОТНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ КОБАЛЬТВИСНИХ ФОСФАТНИХ СИСТЕМ

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

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

Велика різноманітність і специфічність властивостей каталізаторів і каталітичних реакцій роблять їх вивчення надзвичайно складним завданням. Достовірна інформація в таких випадках може бути одержана лише застосуванням комплексу фізико-хімічних та каталітичних методів [1].

Як показали проведені дослідження [2], найбільш ефективними в процесі парціального окиснення етану є складні каталізатори. Особливо перспективними серед них є фосфатні сполуки, що зумовлено наявністю фосфору в складі каталізатору як інгібітора процесів глибокого перетворення.

Чистий кобальтфосфатний каталізатор зарекомендував себе [2] як високо-селективний 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. В той же час, вирішальну роль на селективність при цьому відіграють і кислотні властивості поверхні.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні каталітичні системи на основі фосфату кобальту шляхом

модифікації його іонами нікелю та вивчити їх фізико-хімічні й кислотні властивості.

Методика експерименту

Складні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю синтезували методом співосадження з відповідних нітратних солей згідно методики [2]. Вміст названих фосфатів варіювали в процентному співвідношенні від 0,5 до 99,5 %. Синтезовані каталізатори відмивали, фільтрували і висушували на повітрі при кімнатній температурі. З метою дослідження впливу температурного фактору на фізико-хімічні параметри зразки піддавали термообробці при різних температурах від 373 до 973К.

Фізико-хімічний аналіз одержаних каталітичних систем здійснювали за допомогою РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного, хімічного методів та вимірювали величину поверхні. Величину кислотності синтезованих зразків визначали методом Джонсона [3] шляхом титрування н-бутиламіном суспензії зразків у бензолі в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ моль/г.

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 кобальтвісних 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 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,695$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ |

Результати проведеного фізико-хімічного аналізу свідчать, що для одержаних зразків характерна висока термічна і хімічна стійкість, розвинута поверхня.

Для вивчення впливу температури на кислотні властивості синтезованих каталізаторів всі повітряно-сухі зразки прожарювали в інтервалі від 383K до 973K.

З метою дослідження впливу модифікації кобальтфосфатного каталізатору іонами нікелю Ni^{2+} на кислотні властивості синтезованих зразків, доцільно було визначити величину кислотності поверхні чистих фосфатів кобальту та нікелю.

Результати цього дослідження приведені на рис 1 та 2.

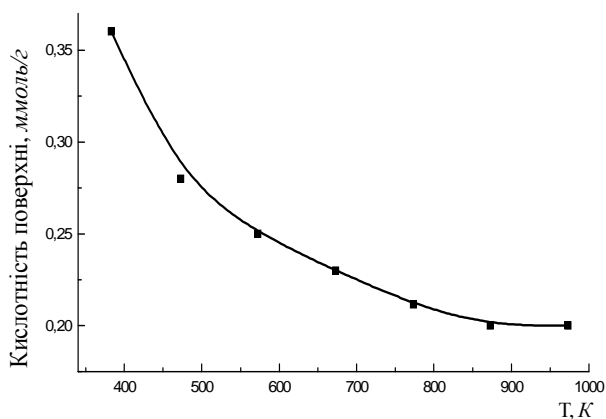


Рис. 1. Залежність загальної кислотності поверхні каталізатору $Co_3(PO_4)_2$ від температури термообробки.

Криві кислотностей вказують на відмінність процесів формування та розподілу активних центрів на поверхні даних зразків під впливом температури. Так, характер ходу кривої для $Co_3(PO_4)_2$ (рис. 1.)

свідчить, що по мірі підвищення температури прожарювання до 973K сумарна концентрація кислотних центрів з силою $+4,8 < H_0 < -5,6$ поступово зменшується. При цьому загальна кислотність зразка (0,36 ммоль/г при $T=383K$) знижується при досягненні 973K до 0,2 ммоль/г.

Нікельфосфатний каталізатор володіє кращими кислотними властивостями, ніж фосфат кобальту (рис. 2.). При цьому, як і фосфата кобальту, повітряно-сухий фосфат

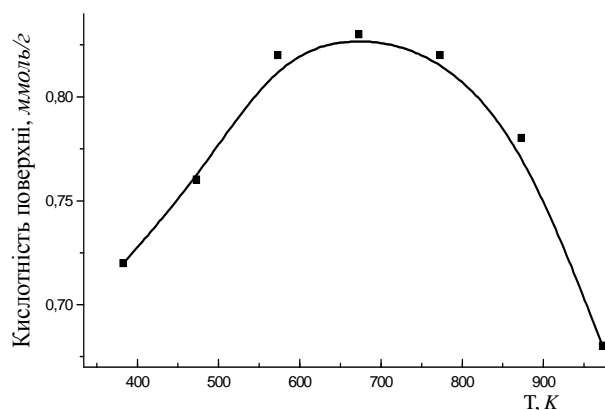


Рис. 2. Залежність загальної кислотності поверхні каталізатору $Ni_3(PO_4)_2$ від температури термообробки.

нікелю змінює забарвлення індикаторів з pK_a від +4,8 до -5,6.

Результати дослідження кислотних властивостей поверхні фосфату нікелю та розподіл концентрації активних кислотних центрів за їх силою приведені в таблиці 2 та на рис. 2. Вони свідчать, що як і для попереднього зразка, процес термообробки має суттєвий вплив на кислотні властивості даного каталізатора.

Таблиця 2. Розподіл концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні фосфату нікелю.

| Концентрація кислотних центрів, ммоль/г | | | | | | | | Весь інтервал H_0 , ммоль/г |
|--|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------|
| +4,8 | +4,0 | +3,3 | +1,5 | +0,8 | -2,4 | -3,3 | -5,6 | |
| Фосфат нікелю після термообробки при 383K | | | | | | | | |
| 0,18 | 0,13 | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,72 |
| Після термообробки при 973K (час термообробки =3 години) | | | | | | | | |
| 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,10 | 0,09 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,68 |

Проте характер кривої кислотності дещо відрізняється від кобальтфосфатного зразка власною специфікою (рис. 2).

Так, при збільшенні температури термообробки сумарна (загальна) кислотність поверхні $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ збільшується і в межах температур 723–823K спостерігається максимум кислотності.

Одержані дані свідчать про те, що при виділенні адсорбованої води з вихідного фосфату нікелю (до 383K) звільняються кислотні ділянки, які стають доступними для індикаторів Гаммета з pK_a від +4,8 до -5,6. В результаті сумарна кислотність поверхні каталізатору зростає. Наступне підвищення температури ще більше сприяє підвищенню кислотності каталізатору за рахунок виділення зі структури фосфату кристалізаційної води. При цьому загальна кислотність досягає максимальної величини (0,83 ммоль/г) при температурі 673K. Проте прожарювання фосфату при 773–973K веде до переходу кристалогідратної структури у безводну сіль, що призводить, в свою чергу, до зниження загальної кислотності поверхні нікельфосфатного зразка в цьому інтервалі температур (до 0,68 ммоль/г при 973K).

Експериментальні дані свідчать, що в процесі модифікування фосфату кобальту іонами нікелю одержано нову серію кислотних каталізаторів (рис. 3.).

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 суттєвому підвищенню загальної кислотності до 0,64 ммоль/г при 973K. Проте характер кривої кислотності від зміни температури залишається аналогічним чистому $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Особливості зміни загальної кислотності від температури термічної обробки на наступному зразку 99% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ відображені на відповідній кривій рис. 3.

Оскільки вміст модифікуючих іонів все ще залишається незначним, то при подальшому зростанні сумарної кислотності характер її зміни залишається практично таким же, як і на рис. 1. Але при температурі 673K спостерігається вже незначне відхилення над кривою залежності.

Суттєве підвищення вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ до 25% в складі кобальт-нікель-фосфатного каталізатору різко змінює характер кривої кислотності. Максимальне значення спостерігається, як і в чистому $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, при 673K і досягає 1,0 ммоль/г. При наближенні до 973K кислотність дещо знижується (до 0,95 ммоль/г).

Промотуюча роль саме іонів Ni^{2+} на кислотні властивості поверхні чітко проявляється при стехіометричному співвідношенні вмісту вказаних фосфатів у зразку 50% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Максимальне значення кислотності досягається знову при оптимальній температурі 673K і рівне 1,2 ммоль/г.

При 973K зразок К-4 характеризується величиною сумарної кислотності 1 ммоль/г.

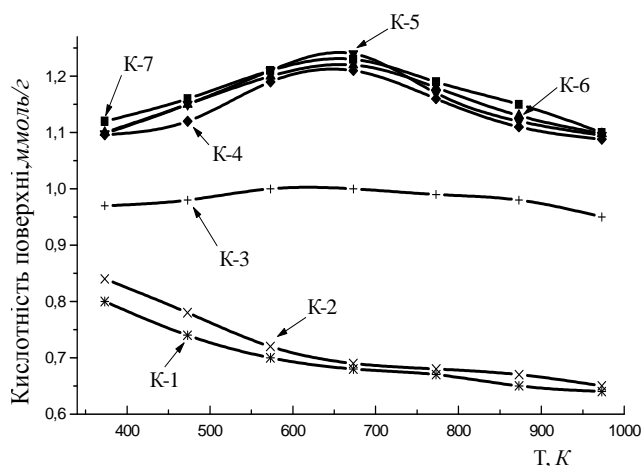


Рис. 3. Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи:
 К-1 - 99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-2 - 99% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-3 - 75% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-4 - 50% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-5 - 25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-6 - 1% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$;
 К-7 - 0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

На зразку К-5 (25% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) досягається граничне значення кислотності (при 673K) – 1,25 ммоль/г у всій серії складних систем. При кінцевій температурі термообробки (973K) концентрація кислотних центрів становить 1,1 ммоль/г.

Розподіл концентрації кислотності активних центрів за їх силою при оптимальній (673K) і кінцевій (973K)

температурах термообробки на поверхні даного зразка (К-5) приведений в табл. 3.

Таблиця 4. Зміна сумарної кислотності поверхні 25%Co₃(PO₄)₂·75%Ni₃(PO₄)₂ та розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі в процесі термообробки.

| Т, К | Концентрація кислотних центрів при різних рК _а , ммоль/г | | | | | | | Весь інтервал Н _о , ммоль/г |
|-----------|---|-------|-------|------|------|------|------|--|
| | +6,8 | +4,8 | +3,3 | +1,5 | +0,8 | -2,4 | -3,3 | |
| пов.-сух. | 0,97 | - | - | - | - | - | - | 0,97 |
| 373 | 0,899 | 0,199 | - | - | - | - | - | 1,098 |
| 673 | 1,0 | 0,149 | 0,099 | - | - | - | - | 1,24 |
| 973 | 0,848 | 0,249 | - | - | - | - | - | 1,097 |

По мірі зростання вмісту Ni₃(PO₄)₂ в структурі каталізаторів К-6 та К-7 до 99% та 99,5% характер кривих залишається практично ідентичним К-5. Але максимальна величина сумарної кислотності поступово знижується (при 673 К) до 1,2 ммоль/г та 1,2 ммоль/г на зразках К-6 і К-7 відповідно.

Узагальнюючі результати впливу модифікування кобальтфосфатного зразка іонами нікелю на кислотні властивості поверхні приведені на рис. 4.

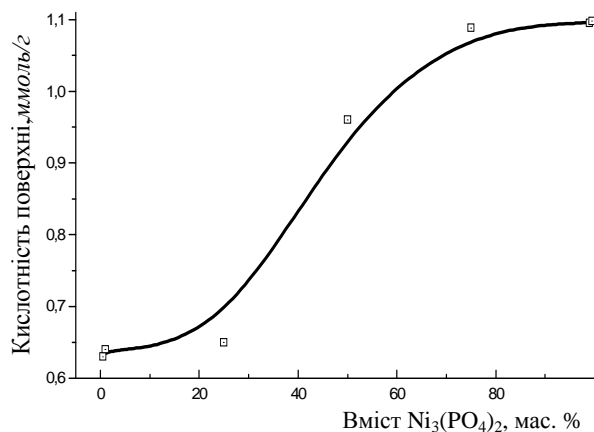


Рис. 4. Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи (при T=973 К).

Вони свідчать, що внаслідок зростання вмісту Ni₃(PO₄)₂ в структурі Co₃(PO₄)₂ спостерігається підвищення кислотності поверхні.

Шляхом модифікування 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 Co₃(PO₄)₂ і Ni₃(PO₄)₂.

Аналіз експериментальних даних свідчить про наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованих складних каталітичних систем.

Встановлена залежність кислотності поверхні 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.

Оскільки кислотність поверхні має вирішальний вплив на селективність контактів, тому слід очікувати, що серед синтезованих складних фосфатних твердих фаз знайдуться і високоселективні каталізatori процесу окиснення етану в цінні продукти.

Отже, наявність всіх необхідних параметрів: великої термічної та хімічної стійкості, розвинутої питомої поверхні, кислотності, [4] дає змогу використати одержані складні фосфатні системи в каталітичних процесах.

Література

1. Кочубей Д.И. Использование комплекса методов для исследования высокодисперсных катализаторов // Катализ и катализаторы.- Новосибирск, 1998.- с. 193-194.
2. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Дисертація на здобуття вченого ступеня к.х.н.- Ужгород.- 1996.- 175 с.

3. 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.

4. 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.

LEAD-ACID PROPERTIES COMPOSITE COBALT KEEPING OF PHOSPHATIC SYSTEMS**Gomonay V.I., Golub N.P., Barenblat I.O., Szekeresh K.Ju., Chuhra I.M.**

Composite are synthesized Cobalt keeping phosphatic systems and their physico-chemical properties are investigated. On a surface of synthesized systems there are lead-acid centers of different activity, which concentration and the allocation on force depends on structure of separate systems, and also from temperature of processing. Such systems can be utilised for catalytic oxidation of n-alkanes in valuable products for organic synthesis.