

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОФОСФАТОВ ЦЕОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ.

Борко В.А., Секереш К.Ю., Гомонай В.И., Ершов Б.М.

Различные фосфатные системы успешно используются в качестве катализаторов избирательного окисления углеводородов в продукты неполного окисления (альдегиды, спирты). Установлены основные закономерности протекания этих процессов для окисления метана в формальдегид [1], бутана в малеиновый ангидрид [2, 3].

Стехиометрический фосфат алюминия оказался избирательным катализатором окисления метана в формальдегид [4]. На примере фосфатов ряда металлов Fe(III), В(III), Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Mg(II) и некоторых родственных по свойствам катализаторов установлен критерий подбора катализатора избирательного окисления метана в формальдегид, согласно которого катализатор должен сочетать в себе высокую кислотность поверхности и умеренную прочность связи поверхностного кислорода [5], что было подтверждено на примере фосфата четырехвалентного олова [6].

Настоящая работа посвящена исследованию приемов регулирования поверхностных свойств фосфатов на примере алюмофосфатов цеолитной структуры с различными соотношениями P_2O_5/Al_2O_3 в их составе, а также трактовке рядов активности и селективности.

Методика синтеза и исследование алюмофосфатов приведена в работе [7].

Кинетические опыты проводили в дифференциально-циркуляционном реакторе с "закалкой" продуктов реакции при температурах 773-873 К, а также импульсным микрокаталитическим методом.

Мерой прочности связи поверхностного кислорода катализаторов служила измеренная в стандартных условиях при 873 К глубина восстановления (X_{H_2} , % от монослоя кислорода) поверхностного слоя водородом. Значения $-\lg X_{H_2}$ увеличиваются с ростом энергии связи кислорода (q_s) с поверхностью, то есть $\lg X_{H_2} \sim -q_s$. Если глубину восстановления выразить как концентрацию восстановленных центров поверхности (Z_0), то будет справедливо выражение $\lg Z_0 \sim -q_s$.

Кислотность поверхности характеризовали концентрацией кислотных центров (Z_k) (функция Гаммета (H_0) приблизительно одинаковая для всех образцов с соотношением P_2O_5 / Al_2O_3 0,27-1,39) путем титрования бензольных суспензий катализаторов *n*-бутиламинном в присутствии индикаторов Гаммета. Состав и поверхностные свойства исследованных катализаторов суммированы в таблице.

Таблица

Поверхностные свойства сложных оксидных систем

$N_{\text{шт}}$	$n(P_2O_5/Al_2O_3)$	$S_{\text{г}}, \text{м}^2/\text{г}$	$Z_k \cdot 10^{18}, \text{м}^{-2}$	$X_{H_2} \%$ монослой	$Z_0 \cdot 10^{14}, \text{м}^{-2}$
1.	0,00	357	0,26	0,1100	150
2.	0,27	387	1,33	0,0070	9,00
3.	0,49	268	0,70	0,0066	8,43

4.	0,60	267	1,61	0,0059	7,51
5.	0,70	183	2,69	0,0108	13,80
6.	0,90	224	8,19	0,0720	91,19
7.	1,39	15	32,1	0,4200	531

Из приведенных в таблице данных видно, что в зависимости от соотношения P_2O_5/Al_2O_3 сильно меняются физико-химические свойства поверхности алюмофосфатов.

Концентрация кислотных центров Z_k увеличивается экспоненциально (рис. 1а), а концентрация окислительно-восстановительных центров Z_o проходит через минимум (рис. 1б) с увеличением соотношения $n=P_2O_5/Al_2O_3$. Минимумом концентрации центров Z_o обладают образцы с $n=0,27-0,60$. Характер изменения Z_k и Z_o с увеличением n совпадает, начиная с $n \approx 0,27$. Рост кислотности поверхности с ростом n объясняется увеличением доли более кислотного оксида P_2O_5 по отношению к Al_2O_3 .

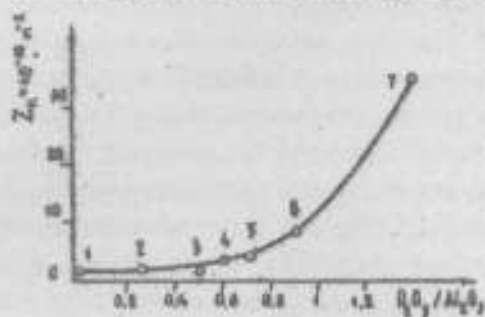


Рис. 1а. Зависимость концентрации кислотных центров с $pK_a < +3,3$ от соотношения P_2O_5/Al_2O_3 .

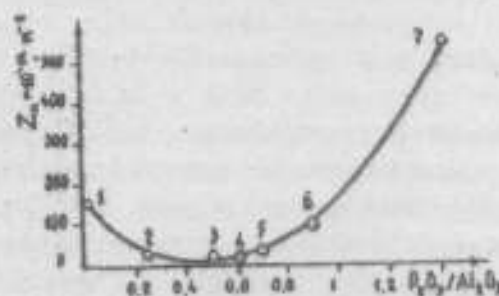


Рис. 1б. Зависимость концентрации окислительно-восстановительных центров от соотношения P_2O_5/Al_2O_3 .

Изменение каталитической активности согласно уравнению [8] $W = k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot \theta$ определяется изменением произведения $k_{CH_4} \cdot \theta$ (при $P_{CH_4} = const$).

Константа скорости k_{CH_4} практически не зависит от q_2 (для серии алюмофосфатов $q_2 = const$), то скорость суммарного процесса будет зависеть только от покрытия поверхности кислородом. Так как концентрация кислородных центров в зависимости от соотношения P_2O_5/Al_2O_3 проходит через минимум, следует ожидать, что кривая нестационарной активности должна проходить через минимум при увеличении n . Как видно из рис. 2 (кривая а), такая зависимость имеет место для окисления метана в нестационарных условиях.

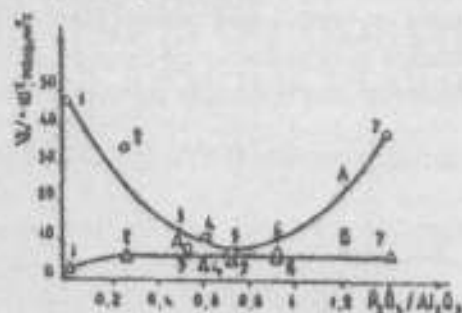


Рис. 2. Сопоставление нестационарной (А) и стационарной (Б) активностей с величиной P_2O_5/Al_2O_3 .

Если активность измерять в стационарных условиях, когда $\theta \rightarrow \theta_{\text{стат}}$, тогда активность не должна зависеть от Z_0 , то есть от n . Это следствие также выводится (рис.2, кривая б): активность измерения в стационарных условиях не зависит от n . В интервале $0,5 > n > 0,9$ $W_{\text{нестат}} \cong W_{\text{стат}}$ так как при этих соотношениях P_2O_5/Al_2O_3 стационарный состав поверхностного слоя образцов близок к его нестационарному составу. Для чистого оксида алюминия и стехиометрического состава $AlPO_4$, $Z_{\text{нестат}} \gg Z_{\text{стат}}$, поэтому $W_{\text{нестат}} \gg W_{\text{стат}}$.

Более сложно истолковать зависимость селективности от поверхностных свойств катализаторов. При фиксированной прочности связи кислорода селективность мягкого окисления метана в формальдегид увеличивается с ростом кислотности катализаторов, что вытекает из уравнения (2) 1: где

$$S_{\text{НСНО}} = [1 + (k_4/k_3) \theta]^{-1}$$

$k_{\text{НСНО}}$, k_3 , k_4 - соответственно константы скорости стадий окисления метана, десорбции и дикоокисления формальдегида.

Из полученных данных следует (рис.3), что эти закономерности в основном сохраняются для системы $P_2O_5-Al_2O_3$. Суммарная селективность продуктов более глубокого окисления $\Sigma CO + \Sigma CO_2$ имеет обратную зависимость от кислотности. Уменьшение селективности по формальдегиду связано с резким увеличением концентрации кислотных центров для образцов со стехиометрическим соотношением P_2O_5/Al_2O_3 . Это связано, видимо с тем, что при высоких кислотностях поверхностные соединения ZCH_2O связаны слишком сильно с поверхностью, затруднена десорбция $HCNO$. Константа скорости k_3 уменьшается, k_4 увеличивается и как следствие уменьшается $S_{\text{НСНО}}$. Эта закономерность была установлена впервые в работе [9].

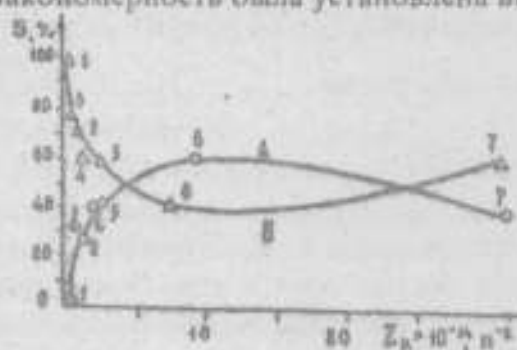


Рис.3. Зависимость селективности по формальдегиду (А) и $\Sigma CO + \Sigma CO_2$ (Б) от концентрации кислотных центров.

Интересно отметить, что начиная с $n=0,2$, селективность по диоксиду углерода практически остается постоянной для всех образцов алюмофосфатов (рис.4). Такая картина может быть связана с тем, что константа дикоокисления поверхностного соединения ZCH_2O определяется в основном прочностью связи кислород-катализатор, которая в свою очередь является постоянной практически для всех образцов (кроме Al_2O_3).

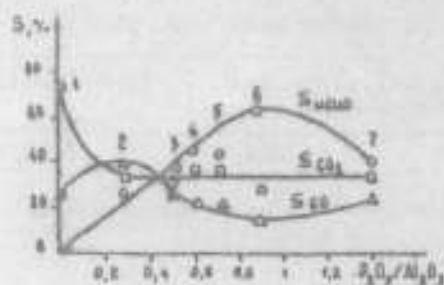


Рис.4. Зависимость селективности по продуктам окисления от соотношения P_2O_5/Al_2O_3 .

ВЫВОДЫ

1. Регулировкой соотношения P_2O_5/Al_2O_3 можно сильно влиять на селективность в стационарном режиме и на активность в нестационарном режиме катализаторов.
2. Оптимум селективности наблюдается для образца $P_2O_5/Al_2O_3=0,9$, у которого стационарная активность совпадает с нестационарной активностью.
3. Поверхностный состав оптимального катализатора совпадает с составом объема катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голодец Г.И., Борко В.А., Гомонай В.И. Некоторые закономерности избирательного окисления метана на простых и сложных оксидных катализаторах. Теорет. и эксперим. химия, 1984.- Т.20, N 3.- С. 311-317.
2. Алхизов Т.Г., Марголис Л.Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. -М.: Химия, 1988.- С.192.
3. Зажигалов В.А. Исследование реакции неполного окисления н-бутана. Катализ и катализаторы, 1987, N 25.- С.12-29.
4. Борко В.А., Гомонай В.И., Секереш К.Ю. Связь каталитических свойств с восстанавливаемостью поверхности катализаторов в реакции неполного окисления молекулярным кислородом. React.Kinet. Catal.Lett, 1980, V.14, N 4, p.439-444.
5. Борко В.А. Избирательное окисление метана на простых и сложных оксидных катализаторах. Автореф.канд.дис., Киев, 1985.- С.24.
6. А.С. 958407 (СССР). Способ получения формальдегида (В.А.Борко и В.И.Гомонай)- Оpubл. в Б.И., 1982, N 34.
7. Ещенко Л.С., Маргулец А.В., Мазаева В.А., Большаков В.А. Фосфаты цеолитной структуры. Применение цеолитов в катализе. III Всес.конф. М.: Наука, 1985.- С.71-73.
8. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. - Киев: Наукова думка, 1978.- С.375.
9. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана. Автореф.канд. дис., Киев, 1978.- С.18.

SUMMARY

CATALYTIC PROPERTIES OF ALUMINIUM PHOSPHATE OF ZEOLITIC STRUCTURE IN THE OXIDATION REACTION OF METHANE BY MOLECULAR OXYGEN

of the article by V.A.Borko, K.Y.Sekerech, V.I.Gomonai, B.M.Yershov

Acid-base, oxidation-reductive and catalytic properties of the catalysts of system P_2O_5/Al_2O_3 have been studied.

It has been established that the regulation P_2O_5/Al_2O_3 correlation may greatly influence on non-steady catalyst activity as well as selectivity of catalysts operating in stationary conditions. Sample with $P_2O_5/Al_2O_3 = 0,9$ in which stationary activity coincides with nonsteady one has optimum selectivity by formaldehyde.