

УДК 541.183:541.241.5

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНОЇ ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ $xP_2O_5 \cdot yV_2O_3$

¹Голуб Н.П., ¹Секереш К.Ю., ¹Гомонай В.І., ¹Баренблат І.О., ²Чернявська Т.В.

¹Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Інститут хімії поверхні НАН України, 03164, м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Особливо важливою і необхідною властивістю каталізаторів парціального окиснення *n*-алканів є кислотність їх поверхні [1-4]. У змішаних оксидах, до складу яких входить декілька катіонів з різними зарядами, кислотні властивості посилюються, порівняно з окремо взятими простими оксидами [5]. При цьому величина кислотності визначається донорно-акцепторними властивостями катіонів, що входять до складу складного оксиду: чим вище електронно-акцепторна сила катіона, тим більше виражені кислотні властивості поверхні [1,6]. Тому створення нових каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями є на сьогодні особливо актуальною проблемою.

Метою даної роботи було синтезувати нові складні каталітичні системи типу $xP_2O_5 \cdot yV_2O_3$ та дослідити вплив величини їх кислотності на каталітичну активність в реакції парціального окиснення метану.

Експериментальна частина

Борофосфатні каталізатори синтезували згідно розробленої методики [7]. Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою диференційно-термічного, рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів

аналізу [7-16]. При цьому вимірювали величини питомої поверхні і кислотності зразків при різних температурних режимах. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [17] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення $\pm 0,001$ ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (мкмоль/м²) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Каталітичні властивості синтезованих борофосфатів вивчали в реакції парціального окиснення метану на проточно-циркуляційній установці в кварцевому реакторі, доповненій "гартуючим" пристроєм [1,3]. Розмір зерен каталізатора становив 1-3 мм. Аналіз вихідної газової суміші і продуктів реакції здійснювали паралельно хроматографічним і хімічними методами. Вплив температури на кінетику перетворення метану досліджували в інтервалі $T=623-973$ К, час контактування змінювали в межах 6,2-31,1 с. Склад вихідної газової суміші становив $[CH_4]:[O_2]=2:1$.

Результати дослідження та їх обговорення

Всі синтезовані борофосфатні каталізатори, їх склад та позначення приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад і позначення синтезованих борофосфатних каталізаторів

№ п/п	Зразок	Співвідношення $P_2O_5:B_2O_3$, мас. %
1	BP-1	0,770
2	BP-2	0,833
3	BP-3	0,910
4	BP-4	1,010
5	BP-5	1,100
6	BP-6	1,200
7	BP-7	1,300

Визначення поверхневої кислотності синтезованих борофосфатних зразків свідчить, що максимальна величина кислотності у вказаній серії каталізаторів спостерігається на зразку BP-3 і складає $10,26 \text{ мкмоль/м}^2$. При цьому, як і прогнозувалося, на поверхні всіх твердих фаз утворюються активні центри середньої сили і слабокислотні, які безпосередньо відповідають за парціальне окиснення н-алканів [1-4,18]. Максимальна їх концентрація відповідає каталізатору BP-3.

Використання сучасних фізико-хімічних методів аналізу : РФА, ДТА, ДТГ, ІЧ-спектроскопії, вимірювання питомої поверхні, хімічного аналізу підтвердили наявність всіх необхідних параметрів для одержаних складних каталітичних систем типу $xP_2O_5 \cdot yB_2O_3$: високої хімічної і термічної стійкості, розвиненої поверхні, активних кислотних центрів. Це дає змогу ефективно використовувати синтезовані борофосфати в процесах окиснення вуглеводнів, зокрема, і в реакції парціального окиснення метану.

Дослідження каталітичних властивостей синтезованих борофосфатів підтверджує, що в реакції парціального окиснення метану максимальною каталітичною активністю володіють зразки, прожарені при температурі 1073 К. Це зумовлене наявністю відповідної

кристалічної структури і кислотності поверхні та активних кислотних центрів необхідної сили (слабкі кислотні центри та середньої сили), що сприяють парціальному окисненню вуглеводнів. Сильні кислотні центри зумовлюють їх глибоке окиснення [1-4,18,19]. При вищих температурах термообробки (вище 1073 К) внаслідок повного зневоднення утворюються каталітично інертні борофосфати.

Встановлено, що основними продуктами перетворення метану на синтезованих борофосфатах є формальдегід і оксиди вуглецю. Отримані результати підтверджують, що зміна кислотності поверхні борофосфатів зумовлює відповідні зміни каталітичних властивостей (рис. 1 і табл. 2). При збільшенні кислотності від $2,36 \text{ мкмоль/м}^2$ до $10,26 \text{ мкмоль/м}^2$ селективність по формальдегіду зростає від 27,5% до 66,7%, при цьому селективність по оксиду вуглецю (II) суттєво зменшується по мірі збільшення кислотності поверхні. Водночас селективність по CO_2 залишається в межах 25,6 – 36% в широкому інтервалі зміни кислотності. При вказаних умовах протікання процесу на зразку BP-3 при 10-кратній циркуляції вихід формальдегіду досягає 8%, в розрахунку на пропущений метан. В проточній системі (без циркуляції) за один прохід вихідної газової суміші на даному каталізаторі перетворення метану у

формальдегід досягає 4%, що є високим показником одностадійного процесу одержання формальдегіду з метану (при $T=873\text{ K}$).

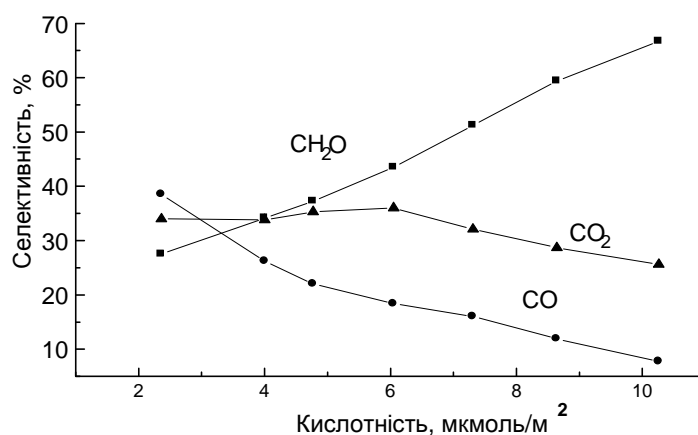


Рис. 1. Залежність селективності по CH_2O , CO і CO_2 від питомої кислотності поверхні при окисненні метану ($T=873\text{ K}$, $\tau=25\text{ с}$, $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]=2:1$; проточно-циркуляційна система, кратність циркуляції =10)

Таблиця 2

Каталітичні властивості борофосфатів в реакції окиснення метану ($T=873\text{ K}$, $\tau=25\text{ с}$, $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]=2:1$; проточно-циркуляційна система, кратність циркуляції = 10)

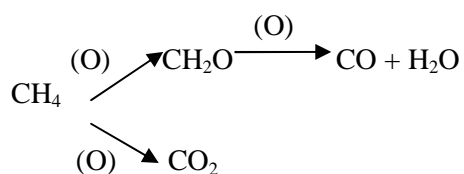
Зразок	Селективність в % по			Швидкість окиснення $\times 10^9, \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$
	CH_2O	CO	CO_2	
ВР-1	27,5	38,5	34,0	59,0
ВР-2	41,6	22,4	36,0	8,8
ВР-3	66,7	7,7	25,6	3,8
ВР-4	59,4	16	28,7	4,8
ВР-5	51,2	16,7	32,1	6,5
ВР-6	37,3	22	35,3	7,6
ВР-7	34,1	26,2	33,8	8,5

Експериментальні дані також підтвердили, що кислотність поверхні практично не впливає на швидкість окиснення метану (або питому каталітичну активність борофосфатів): при зміні кислотності поверхні від $2,36 \text{ мкмоль/м}^2$ до $10,26 \text{ мкмоль/м}^2$ швидкість окиснення метану змінюється всього від $3,8 \cdot 10^9 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$ до $59,0 \cdot 10^9 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$, тобто в межах одного порядку (табл.2). Це служить доказом, що енергія зв'язку поверхневого кисню в даних зразках суттєво не змінюється при зміні співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{B}_2\text{O}_3$. Це підтверджують і результати оцінки міцності зв'язку кисню з поверхнею, одержані на основі даних про зміну глибини відновлення поверхні каталізаторів воднем [20].

Встановлено, що питома швидкість утворення формальдегіду корелює з концентрацією кислотних центрів середньої сили і слабкокислотних, а сумарна швидкість процесу окиснення метану – із загальною кислотністю поверхні.

Співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$ в структурі синтезованих борофосфатних каталізаторів впливає не лише на кислотність поверхні і енергію зв'язку поверхневого кисню, але й на геометричну структуру зразків [1,3].

Аналіз експериментальних даних підтверджує, що процес окиснення метану на синтезованих борофосфатних каталізаторах належить до типу кислотно-каталітичних гетерогенних реакцій [21], який можна представити у вигляді паралельно-послідовної схеми:



Таким чином одержані дані свідчать, що існують відповідні кореляції між складом, величиною кислотності поверхні, фізико-хімічними параметрами та каталітичною активністю синтезованих борофосфатів. Вирішальний вплив на селективність та активність каталізаторів даної серії зразків має, як і прогнозувалося,

величина кислотності поверхні. Одержаний борофосфатний каталізатор ВР-3 ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=0,91$), який володіє максимальною селективністю по формальдегіду- 66,7%, може бути використаний в хімічній промисловості в якості ефективного каталізатора перетворення метану в формальдегід.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Автореф. дис. ... докт.хим. наук.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 32 с.
2. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления // Катализ и катализаторы.- Киев: Наукова думка.-1980.- Вып.18.-С.66-75.
3. Голуб Н.П. Закономерности каталитического окиснения этану на кислотных катализаторах // Автореф. дис. ... канд.хим.наук.- Ужгород.- 1996.- 19 с.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology.- 1999.- Vol.17, № 5- P. 403-406.
5. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов.-М.: Мир.- 1972.-50 с.
6. Гомонай В.И. Шляхи парціального перетворення $\text{C}_1\text{-C}_4$ вуглеводнів // Наук. вісн. УжНУ, серія Хімія. – Ужгород: Вид-во УжНУ. – 1997. – Вип. 2. – С. 81-86.
7. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану // Автореф. дис. ... канд.хим.наук.- Ужгород.- 1978.- 18 с.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского

- Я.- М.: Гос. изд-во физ.- мат. литературы.- 1961.- 860 с.
9. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний.- М.: Недра.- 1966.- Т.2. – 362 с.
 10. Недола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков.- М.: Металлургия. – 1975.- 247 с.
 11. Staszczuk P., Danielkiewicz T., Klinowski J. The investigations of the adsorbent layers and heterogeneous properties of the MCM-41 molecular sieve using the special thermal analysis method // IV Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”- Lublin, Poland.- September, 1-3, 1999.- P.51.
 12. Берг Л.Г. Введение в термографию.- М.:Наука.- 1969.- 395 с.
 13. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии.- Казань: Изд-во Казанского ун-та.- 1967.- 219 с.
 14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1982.- 160 с.
 15. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты.- М.: Наука, 1981.- 247 с.
 16. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов.- К.: Техника.-1964.- 35 с.
 17. Танабе К. Твердые кислоты и основания.- М.: Мир.- 1973.- 125 с.
 18. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”- Lublin, Poland.-September, 1-3, 1999.- P. 57.
 19. Gomonay V., Barenblat I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and monooxide of carboneum at heterogenous oxidation of ethane // VI Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”.- Odessa, 2001.- P. 73-75.
 20. Борко В.А., Гомонай В.И., Секереш К.Ю. Связь каталитических свойств с восстанавливаемостью поверхности катализаторов в реакции неполного окисления метана молекулярным кислородом // React. Kinet. Cat. Lett.- 1980.-Vol.14, № 4.- P.439-444.
 21. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода.- Киев: Наукова думка.- 1977.- 173с.

INFLUENCE OF ACIDITY ON CATALYTIC PROPERTIES OF DIFFICULT OXIDE SYSTEM $xP_2O_5 \cdot yB_2O_3$

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

The synthesized borophosphat catalysts of $xP_2O_5 \cdot yB_2O_3$ are studied in the reaction of oxidation of methane. The basic products of transformation of methane is CH_2O , CO , CO_2 . It is set that specific rate of formation of formaldehyde correlates with the concentration of acid centers of middle force and subacid. The total rate of methane oxidation process correlates with a total surface acidity.