

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

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co—Ni—P-СИСТЕМИ

Синтезовано серію складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) з різним вмістом компонентів і досліджено її фізико-хімічні параметри. В широкому інтервалі зміни складу системи спостерігається утворення кристалічних структур, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектрів. Показано, що кислотність поверхні синтезованих зразків зростає із збільшенням вмісту нікелю в них. Дослідження каталітичних властивостей синтезованих зразків у реакції окиснення етану киснем повітря показали, що при певному співвідношенні Co:Ni:P етан перетворюється в етилен з високою селективністю (до 95 %).

Наукові основи приготування і технології каталізаторів слід вважати самостійними розділами. Вони забезпечують створення сучасного промислового виробництва каталізаторів. Тому вони є сукупністю інформації про різні методи приготування каталізаторів, а в межах кожного методу — сукупністю фізико-хімічних закономірностей, що 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 компоненту по поверхні носія та інше.

Чистий кобальтфосфатний каталізатор зарекомендував себе [1] як високоселективний каталізатор парціального окиснення етану, маючи при цьому слабку активність. Фосфат нікелю, навпаки, будучи активним каталізатором даного процесу, дає широкий спектр продуктів м'якого перетворення. Це зумовлює його невисоку вибірковість за одним продуктом.

Мета роботи — синтез нових кислотно-основних каталітичних систем на основі фосфату кобальту шляхом модифікації його йонами нікелю і дослідження їх каталітичної активності в реакції парціального окиснення етану.

Складні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю синтезували згідно з методикою, розробленою авторами роботи [2]. Вміст названих фосфатів змінювався в процентному співвідношенні від 0.5 до 99.5 %. 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.

Після термообробки при відповідних температурах (від 383 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.

Каталітичну активність складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ досліджували 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 хроматографічним та хімічним 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 1:4, тобто 20 % C_2H_6 та 80 % повітря.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що всі повітряно-сухі синтезовані зразки є аморфними. Проте в процесі прожарювання спостерігається утворення кристалічних структур. Так, адсорбційна вода виділяється практично до $T=403$ К.

Т а б л и ц я 1

Назва та склад одержаних кобальтвмісних каталізаторів

Каталізатор	Склад каталізатора	
	% мас.	мол. част.
К-1	99.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.9900 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.0050$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-2	99.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.9900 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.0100$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-3	75.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25.0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.7496 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.2504$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-4	50.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50.0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.4995 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5005$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-5	25.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75.0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.2496 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.7504$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-6	1.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99.0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.0100 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.9900$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-7	0.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99.5$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.0050 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.9950$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

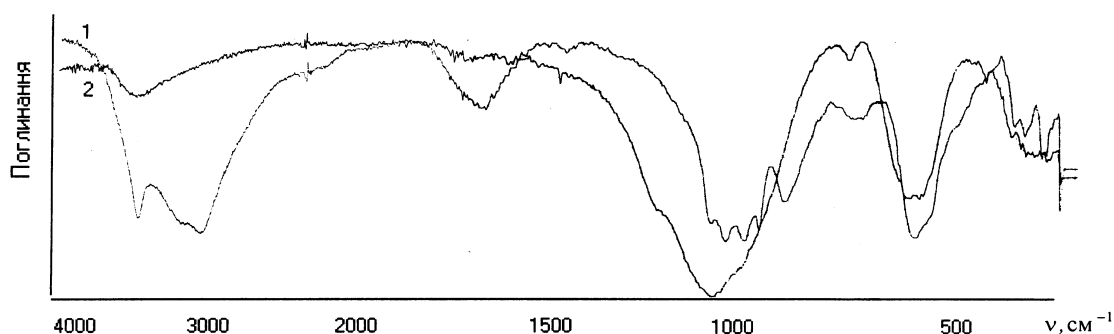


Рис. 1. ІЧ-спектр складного каталізатора 25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: 1 — повітряно-сухо; 2 — при термообробці 973 К.

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 733 К, для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ — при 973 К. Для синтезованого складного каталізатора К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) кристалізація проходить в інтервалі 993—1043 К.

ІЧ-спектроскопічний аналіз також засвідчив, що в процесі термічної обробки відбувається дегідратація вихідних повітряно-сухих складних систем (рис. 1, табл. 2).

Для кожного зразка в одержаній складній серії характерні фундаментальні коливання, які дозволяють зробити припущення щодо характеру коор-

Т а б л и ц я 2

Частоти смуг поглинання ІЧ-спектрів складного кобальтнікельфосфатного каталізатора 25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Віднесення смуг	Частоти, cm^{-1} та інтенсивність смуг поглинання	
	Вихідний продукт	Продукт термообробки при 973 К
$\nu(\text{OH})_{(1)}$	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
$\nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_3)$	1060 д.с, 1025 д.с	1187 д.с, 1118 д.с, 1055 д.с
$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})(\nu_1)$	982, 950	1035, 1005, 988
$\delta_{as}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_4)$	635 пл, 595 с, 548 с	627 сл, 613
$\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$	480 пл	525 пл, 465 сл, 450 сл, 427 сл

динації PO_4^{3-} -йона [1]. В ІЧ-спектрах спостерігається наявність валентного $\nu_1(A_1)$ і антисиметричних — валентного $\nu_3(F_2)$ та деформаційного $\nu_4(F_2)$ -коливань. Це підтверджується значним розщепленням на кілька компонентів смуг поглинання, які відповідають частотам ν_3 та ν_4 [1, 3].

Важливою характеристикою каталізатора 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 приводить в кінцевому результаті до зменшення величини питомої поверхні в процесі термообробки.

Вивчення кислотних властивостей поверхні синтезованих зразків показало, що всім кобальтнікелевим фосфатним каталізаторам притаманна необхідна поверхнева кислотність [4—8]. При цьому вплив термообробки є суттєвим [2]. При виділенні адсорбційної води з вихідних складних фосфатів (до 403 К) звільняються кислотні ділянки, які стають доступними для індикаторів Гаммета з pK_a від +4.8 до -5.6. У результаті сумарна кислотність поверхні ще більше сприяє зростанню кислотності каталізатора за рахунок виділення зі структури кристалізаційної води. При цьому загальна кислотність сягає максимального значення при температурі 673 К. Подальше прожарювання фосфату при 773—973 К веде до переходу кристалогідратної структури у безводну сіль, що приводить, у свою чергу, до зниження загальної кислотності поверхні в цьому інтервалі температур.

У 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 К зумовлює різке зниження поверхневої кис-

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

Таким чином, у процесі синтезу складних каталітичних систем на основі фосфатів термообробку зразків доцільно здійснювати тільки до 973 К.

Результати дослідження впливу модифікування кобальтфосфатного зразка йонами нікелю на кислотні властивості поверхні показали, що внаслідок зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ у структурі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ поверхнева кислотність підвищується, досягаючи максимального значення 1.25 ммоль/г (при $T=673$ К) на зразку К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: 75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи при температурі 973 К представлена на рис. 2.

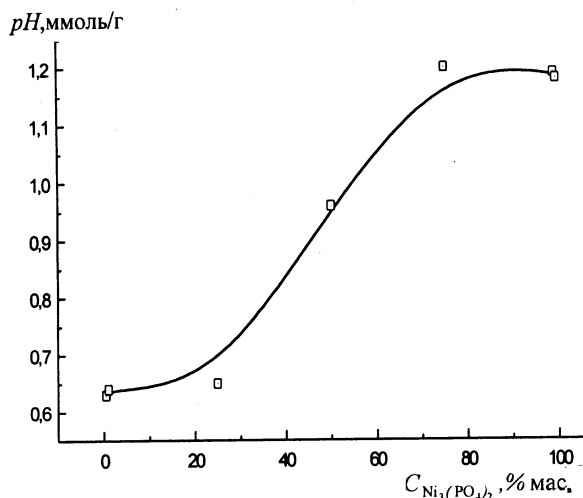


Рис. 2. Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи ($T=973$ К).

Для всіх складних зразків величина загальної кислотності є вищою у порівнянні 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, отже, і від вмісту в них хімічно зв'язаної води, дає підстави вважати, що в процесі дегідратації йонів 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 засвідчують, 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], тому слід очікувати, що серед синтезованих зразків будуть одержані активні і високо-селективні каталізатори процесу окиснення етану. 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 каталізатора.

Введення в структуру фосфату кобальту вже незначної кількості йонів нікелю (зразок 99.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: 0.5 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) сприяє зростанню виходу етилену порівняно з чистим $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Криві утворення етилену та CO проходять через максимум при температурах 803 К (C_2H_4) і 773 К (CO). Утворення вуглекислого газу при всіх температурах каталізу дуже незначне. Оптимальний час контактування для утворення етилену становить 1.5 с.

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 — CO. Максимальний вихід етилену досягається на зразку К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$: 75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) і становить 37.8 % об. при оптимальних умовах ($T=773$ К; $\tau=1.5$ с).

Загальна залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатора приведена на рис. 3. Як і передбачалось, наявність йонів нікелю

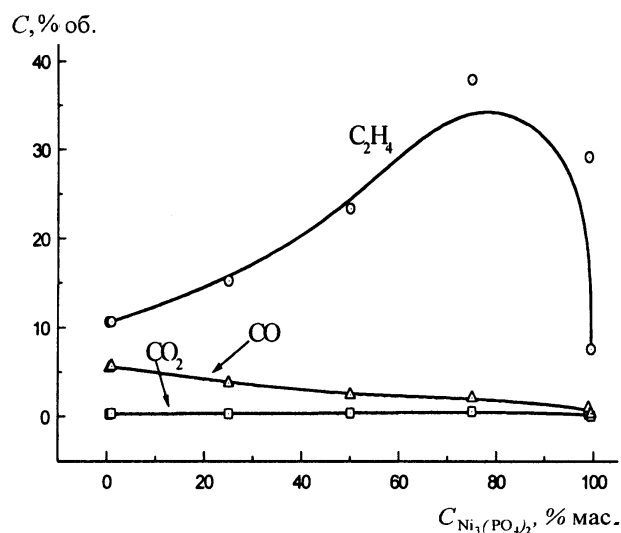


Рис. 3. Залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатора ($\tau=2.25$ с; $[\text{C}_2\text{H}_6]: [\text{пов.}] = 1:4$).

(Ni²⁺) у структурі вихідного кобальтфосфатного каталізатора сприяє різкому підвищенню його активності та селективності в реакції парціального окиснення етану по відношенню до цільового продукту — етилену. При цьому зростає як селективність за етиленом (від 40 до 95 %), так і виходи його (від 10.12 до 37.8 % об.), а величина конверсії етану становить 98 %. Це сприяло також і зміні напрямку перетворення C₂H₆ у кінцеві продукти, оскільки СО і СО₂ практично вже відсутні за даних умов серед продуктів реакції.

Порівняння одержаних результатів вказує на кореляцію між фізико-хімічними параметрами та каталітичною активністю одержаних складних систем. Вирішальний вплив на селективність та активність каталізаторів даної серії зразків має величина кислотності поверхні.

Запропонований спосіб модифікації кобальтфосфатного каталізатора йонами нікелю дає змогу суттєво покращити параметри каталізатора — активність та селективність. Одержаний складний фосфат 25 % Co₃(PO₄)₂·75 % Ni₃(PO₄)₂ може бути рекомендований для практичного використання в хімічній промисловості в якості ефективного каталізатора перетворення етану в етилен.

РЕЗЮМЕ. Синтезована серія складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) з різним содержанием компонентів и исследованы ее физико-химические параметры. В широком интервале изменений состава системы наблюдается образование кристаллических структур, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектров. Показано, что кислотность поверхности синтезированных образцов возрастает с увеличением содержания никеля в них. Проведенные исследования ката-

литических свойств синтезированных образцов в реакции окисления этана кислородом воздуха указывают на то, что при определенном соотношении Co:Ni:P этан превращается в этилен с высокой селективностью (до 95 %).

SUMMARY. A series of the complex systems of $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) type with different content of components was synthesized and its physico-chemical parameters investigated. In a wide interval of the change of the system content the formation of crystal structures is observed and it is confirmed by the data of the RP-analysis and IR-spectra. It has been shown that the acidity of the surface of the synthesized specimens grows with the increase of the content of nickel in them. The carried-out investigations of the catalytic properties of the synthesized specimens in the reaction of oxidization of the ethane by air oxygen point out to the fact that at a certain relation of Co:Ni:P ethane is converted into ethylene with high selectivity (up to 95 %).

1. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Гомонай П.І., Секереш К.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. хім. -1997. -Вип. 2. -С. 98—101.
2. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. хім. -2003. -Вип. 9. -С. 123—127.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1982.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. -М.: Мир, 1985. -С. 215—217.
5. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. // Adsorb. Sci. Technol. -1990. -17, № 5. -P. 403—406.
6. Гомонай В.І. // Катализ и каталізатори. -1989. -№ 26. -С. 52—63.
7. Крылов О.В. // Физ. химия. Современные проблемы. -М.: Химия, 1986. -С. 41—83.
8. Голодец Г.І. // Катализ и каталізатори. -1980. -№. 18. -С. 66—75.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.04.2005,
вдруге — 28.01.2008