

C.A. ТУНГАТАРОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ. III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛИБДЕН-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Представлены результаты исследования кислотных свойств катализаторов на основе $H_4SiMo_{12}O_{40}$, нанесенных на алюмосиликат, используемых для селективного каталитического окисления CH_4 методом электронного парамагнитного резонанса. Показано, что кислотность образцов катализаторов имеет существенное значение для получения кислородсодержащих продуктов из CH_4 . Оптимальной активностью обладают низкотемпературные катализаторы, а изменение активности от содержания гетерополикислоты находится в прямой корреляции с содержанием кислотных центров с потенциалами ионизации 7,4–8,12 эВ.

Окислительные процессы играют одну из важнейших ролей в современной нефтехимической промышленности. Известно, что более чем 50% химических продуктов получают с помощью окислительной конверсии углеводородов [1]. Традиционным направлением газопереработки является парциальное окисление [2–4]. Олефины, альдегиды, кислоты, синтез-газ получают путем окислительного превращения природного газа на поликсидных катализаторах. Нанесенные поликислоты (гетерополисоединения) являются активными катализаторами этих процессов. Рациональным способом технологического использования метана является его переработка в продукты основного органического синтеза. В данном сообщении рассматриваются физико-

химические характеристики оптимальных катализаторов окислительного превращения метана в оксигенаты и их корреляция с активностью. В предыдущих сообщениях были рассмотрены каталитические свойства [5,6] в совокупности с ИК-спектроскопическими данными и результатами исследования электронных спектров диффузного отражения [7,8].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Гетерополисоединения (ГПС) 12 ряда Mo с центральным атомом Si, нанесенные по влагоемкости на алюмосиликат, силикагель, оксиды алюминия, магния или кальция, были использо-

ваны в качестве катализаторов для окислительного превращения алканов в кислородсодержащие продукты. Свежеприготовленные катализаторы были просушенны при 393К в течение 5 часов на воздухе. Концентрация активной фазы на носителе варьировалась от 0,1% до 20,0%.

Кислотность катализаторов исследована методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе IES ME ERS-3X при комнатной температуре. Для определения электроно-акцепторных свойств поверхностных центров по адсорбции различных полиароматических углеводородов была использована методика [9], которая основана на адсорбции из 0,05М раствора в гексане бензола, нафтилина или антрацена, имеющих потенциалы ионизации (ПИ) 9,24; 8,12; 7,4 еВ, соответственно. Это дало набор электронных тестов, способных в порядке возрастания образовывать катион-радикалы с поверхностью носителя. Образцы катализаторов перед проведением адсорбции предварительно просушили при 423К. Адсорбцию проводили в течение трех суток. Концентрация парамагнитных центров регистрировалась с помощью ЭПР спектрометра для различных доноров и акцепторов на различных катализаторах.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния природы носителей в 2,3% $H_4SiMo_{12}O_{40}$ катализаторах на конверсию CH_4 в оксигенаты показало, что в ряду носителей AlSi, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO активность падает. Сравнение спектров температурно-программированного восстановления (ТПВ) этих катализаторов не обнаружило зависимости интенсивности пики и их температурных областей с активностью катализаторов в конверсии CH_4 в оксигенаты. Так, например, близкие по активности катализаторы на SiO_2 и AlSi имели существенно различные по форме спектры, тогда как близкие по об-

ластям взаимодействия пики на SiO_2 , Al_2O_3 и MgO имели разную реакционную способность в конверсии метана. Этот же факт подтвердил и специально поставленный опыт, когда 2,3% гетерополикислоты (ГПК) на SiO_2 предварительно перед реакцией с CH_4 обработали раствором KOH и просушили на воздухе. Активность такого катализатора упала практически полностью, а спектр ТПВ хотя и претерпел некоторые изменения, но области взаимодействия катализатора с H_2 в основном сохранились. По-видимому, для реакции окисления CH_4 более существенную роль играет не энергия связи Mo-O, а характер катализитического центра, в частности кислотность. Подтверждением этому является и тот факт, что подкисление цеолитов раствором HCl и перевод его в H-форму способствует повышению активности катализатора. Для этого были проведены следующие исследования.

Определяя pH раствора, полученного после длительного вымачивания в дистиллированной воде катализаторов и их носителей, обнаружена корреляция между pH и выходом кислородсодержащих продуктов из CH_4 (таблица 1). Чем выше pH раствора над катализатором, тем ниже производительность катализаторов по CH_2O , причем введение $H_4SiMo_{12}O_{40}$ приводило к снижению pH раствора над катализатором по сравнению с исходным носителем.

Так как между активностью катализаторов и их кислотностью существует взаимосвязь, было интересно проверить, какие кислотные центры принимают участие в реакции парциального окисления и каково их энергетическое распределение.

Как показано в [10], молекулы, имеющие меньший потенциал ионизации, способны вытеснить молекулы с большим потенциалом ионизации при адсорбции на активных центрах из ранее образовавшихся катион-радикалов. То есть мо-

Таблица 1. Зависимость между pH раствора над катализаторами 2,3%ГПК на различных носителях и конверсией CH_4 в оксигенаты на этих катализаторах

	pH раствора над катализатором				
Носитель	AlSi	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
без ГПК	4,73	5,53	7,02	10,55	12,71
2,3%ГПК	3,80	4,15	6,70	10,63	12,74
Выход CH_2O из CH_4 , г/кг ГПС·ч					
2,3%ГПК	2897,0	2740,4	1017,9	861,3	сл.

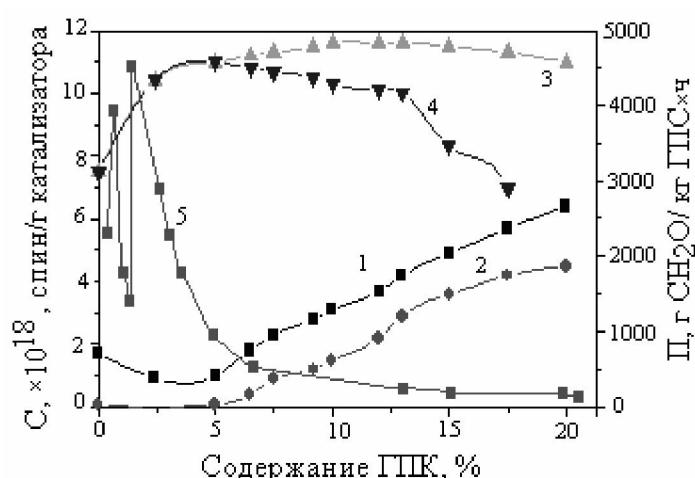


Рис. 1. Влияние содержания ГПК в катализаторе на концентрацию катион-радикалов и производительность по CH_2O .
1 – концентрация катион-радикалов бензола (сигнал усилен в 200 раз), 2 – нафталина, 3 – антрацена, 4 – разностная кривая концентраций ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}-\text{C}_{10}\text{H}_8$), 5 – производительность по CH_2O

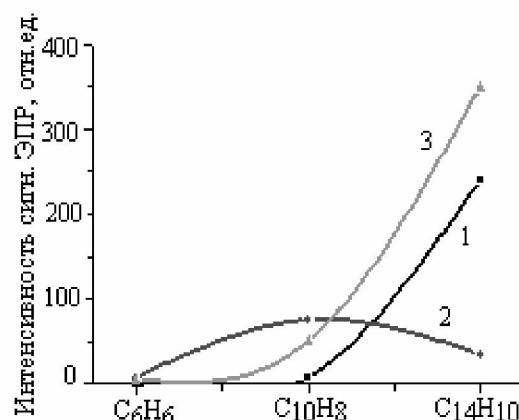


Рис. 2. Влияние природы катион-радикалов, катализатора, носителя и ГПК на относительную интенсивность сигналов ЭПР.
1 – носитель алюмосиликат, 2 – ГПК, 3 – 10%ГПК/алюмосиликат

лекулы с меньшими ПИ способны образовывать катион-радикалы как с сильными, так и с более слабыми активными центрами. Это позволяет определить по разнице между количеством адсорбированных радикалов с меньшим и большим ПИ количество центров, принадлежащих определенному энергетическому интервалу.

На рисунке 1 представлена зависимость количества катион-радикалов от концентрации нанесенной на $\text{SiO}_2 \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Как видно из рисунка 1, нанесение ГПК способствует образованию преимущественно центров с ПИ = 8,12eВ (нафталин), поскольку концентрация центров с ПИ = 9,24eВ (бензол) растет симбатно с центрами стабилизации нафталина (8,12eВ), но их суммарная концентрация примерно на 2 порядка

меньше, что сводит их вклад к нулю. Концентрация наиболее слабых центров с ПИ = 7,47eВ мало зависит от концентрации нанесенной ГПК, что связано либо с одинаковой их концентрацией на ГПК и носителе, либо почти с полной принадлежностью кислотным центрам носителя. Из рисунка 1 видно, что концентрация катион-радикалов бензола и нафталина приходит через минимум на низкопроцентных катализаторах, тогда как для антрацена быстро выходит на плато. Концентрация сильных электроно-акцепторных центров (интервал 8,12-9,24eВ) для высокопроцентных катализаторов возрастает с увеличением концентрации ГПК, а концентрация более слабых активных центров (интервал 7,4-8,12eВ) проходит через максимум при низком содержании ГПК в

катализаторе. Разностная кривая между центрами с ПИ = 7,47eВ и 8,12eВ носит экстремальный характер и коррелирует с кривой конверсии CH_4 в оксигенаты. Это свидетельствует о том, что кислотные центры, активные в реакции неполного окисления CH_4 в CH_2O лежат в области ПИ = 7,4-8,12eВ, то есть в области слабой-средней силы, а не в области средней-сильной силы.

Как видно из рисунка 2, в чистой ГПК наибольшее число активных центров, приходящихся на центры с энергией ионизации 8,12eВ, тогда как в носителе существуют преимущественно более слабые электроно-акцепторные центры (7,4eВ). Нанесенные катализаторы с высоким содержанием ГПК имеют большую кислотность, чем сам носитель вследствие нанесения на них ГПК. По-видимому, в высокопроцентных катализаторах (больше 5-7%) свойства ГПК более сходны с массивной ГПК. В низкопроцентных образцах концентрация сильных центров, характерных для массивных ГПК, уменьшается с увеличением содержания ГПК (рисунок 1). Это означает, что молекула ГПК претерпевает определенные изменения на поверхности носителя в низкопроцентных образцах.

Из вышеизложенного следует, что кислотность образцов катализаторов имеет существенное значение для селективного получения оксигенатов из метана. Оптимальной активностью в парциальном окислении метана обладают низкопроцентные катализаторы, а изменение активности от содержания ГПК находится в прямой корреляции с содержанием кислотных центров с потенциалами ионизации 7,4-8,12eВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arpentier Ph., Cavani F., Trifiro F. // Catal Today. 2005. V. 99. P. 15-22.
2. Симтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300с.

3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361с.
4. Арутюнов В.С. // Газохимия. 2009. №2(6). С. 50-61.
5. Досумов К., Тунгатарова С.А. // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2005. №3(39). С. 94-104.
6. Tungatarova S.A., Savelieva G.A., Sass A.S., Dossumov K. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 147. P. 517-522.
7. Тунгатарова С.А. // Известия НАН РК. Сер. Химич. 2009. №3. С. 24-27.
8. Тунгатарова С.А. // Известия НАН РК. Сер. Химич. 2009. №3. С. 28-31.
9. Городецкая И.В., Евграшин В.М., Смирнов А.Н., Тысовский Г.И. // Кинетика и катализ. 1982. Т.23, №2. С.414-417.
10. Слинкин А.А., Локтев М.И., Клячко А.Л., Рубинштейн А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975, №5. С. 1021-1028.

Резюме

Электронды параметрлардан талғамда катализаторлардың қышқылдық қасиеттерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Метаннан оттекті косылысты өнімдерді алу үшін катализатор үлгілерінің қышқылдығы маңызды болып келеді. Төмен пайызды катализаторлар қолайлы белсенділік көрсетіп, ал белсенділіктің өзгеруі гетерополикышқылдың 7,4-8,12 eV ионизациялық өлеуетінің қышқылдық орталықтармен тұра байланыста болатыны анықталған.

Summary

The results of investigation of the acidic properties of $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ supported on AlSi used for catalytic oxidations of CH_4 by EPR method were demonstrated. It was shown that acidity of catalysts has importance for selective formation of oxygen-containing products from CH_4 . Low-percentage catalysts are optimal in partial oxidation of methane. Variation of activity from the content of heteropoly acid is in direct correlation with the content of acidic centers with ionization potential 7,4-8,12 eV.

АО Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
г. Алматы

Поступила июня 21.08.2010 г.