

УДК 66.094.3:547.821:549.514

О.К. ЮГАЙ, Ф.А. ИВАНОВСКАЯ, Д.Х. СЕМБАЕВ, Л.И. САУРАМБАЕВА

ВЛИЯНИЕ ZrO_2 И ZrV_2O_7 НА ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АНАТАЗА В РУТИЛ

Исследовано влияние ZrO_2 и ZrV_2O_7 на полиморфное превращение анатаза в рутил в системах $TiO_2-V_2O_5$, TiO_2-ZrO_2 , $TiO_2-ZrV_2O_7$ и $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$. Показано, что ZrO_2 замедляет переход анатаза в рутил, а ZrV_2O_7 ускоряет.

Взаимное влияние исходных компонентов играет важную роль в конструировании модифицированных оксиднованадиевых катализаторов, эффективных в окислении и окислительном аммонолизе органических соединений. Способность оксидов металлов, входящих в состав катализатора, претерпевать полиморфные превращения или взаимодействовать друг с другом с образованием твердых растворов и химических соединений может приводить к изменению состава оксидной системы и ее катализитического действия.

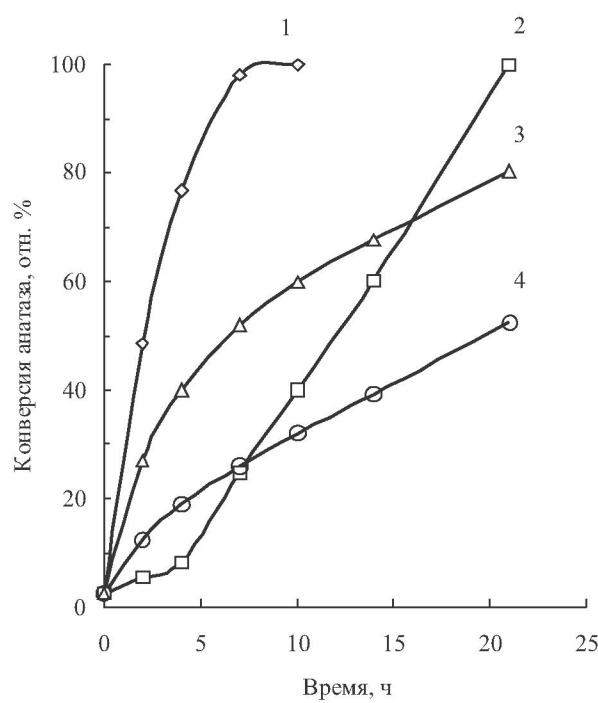
Диоксид титана является важным компонентом целого ряда модифицированных оксиднованадиевых катализаторов окисления и окислительного аммонолиза органических веществ. Практическое значение имеют две кристаллические модификации TiO_2 : анатаз и рутил. Катализаторы, для приготовления которых использован анатаз, обладают повышенной активностью и селективностью в реакциях окисления и окислительного аммонолиза алкилпроизводных ароматических и гетероароматических углеводородов [1,2]. При термической обработке анатаз превращается в рутил, который является устойчивой модификацией диоксида титана [3]. Для модификации оксиднованадиевых катализаторов используют различные оксиды, в том числе оксиды титана и циркония [4]. Поэтому при использовании TiO_2 -анатаза для создания катализаторов необходимо исследовать его устойчивость в присутствии V_2O_5 и ZrO_2 . Диванадат циркония ZrV_2O_7 всегда образуется в оксидной системе $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$ [5,6]. Ранее нами было исследовано катализическое действие системы $V_2O_5-TiO_2-ZrV_2O_7$ в парофазном окислении алкилпиридинов [7,8]. Влияние диванадата циркония на полиморфное превращение анатаза в рутил ранее не рассматривалось.

Цель данной работы состоит в исследовании устойчивости анатазной модификации TiO_2

при различной продолжительности термической обработки в присутствии оксидов металлов в системах: $TiO_2-V_2O_5$, TiO_2-ZrO_2 , $TiO_2-ZrV_2O_7$ и $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$.

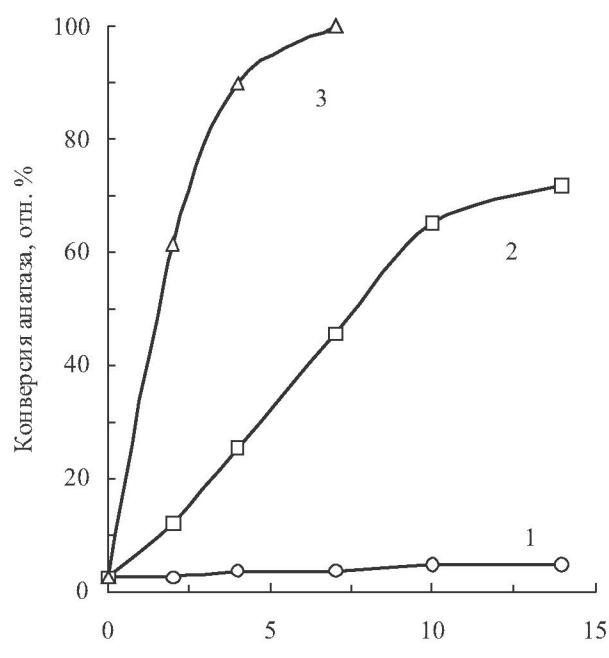
Известно [9,10], что оксид ванадия (V) ускоряет полиморфное превращение анатаза в рутил при нагревании образцов $V_2O_5-TiO_2$ в интервале температур 550–700 °C в атмосфере инертного газа. Наши исследования показали, что и в атмосфере воздуха при температуре 550 °C в образце $V_2O_5-TiO_2$, содержащем 12,4 % V_2O_5 , начинается медленный переход анатаза в рутил. Повышение температуры до 600 °C приводит к резкому возрастанию конверсии анатаза. Из рисунка 1 видно, что через 2 ч нагревания почти половина анатаза превращается в рутил, а через 7 ч его конверсия была почти количественной. В отсутствие V_2O_5 анатаз в этих условиях оставался стабильным.

Исследование влияния ZrO_2 на полиморфное превращение анатаза в рутил в системе TiO_2-ZrO_2 показали, что в присутствии 10 % диоксида циркония TiO_2 -анатаз в течение 21 часа остается стабильным. Введение V_2O_5 в систему TiO_2-ZrO_2 способствует ускорению полиморфного превращения анатаза в рутил. Увеличение количества диоксида циркония в оксидной системе $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$ влияет на конверсию анатаза, которая зависит от концентрации диоксида циркония в образцах и меняется с увеличением продолжительности термообработки. Например, в системе $TiO_2-V_2O_5-ZrO_2$, содержащей 10 % ZrO_2 (состав 2), в течение 4–21 ч термообработки наблюдается резкое увеличение конверсии анатаза с 7 % до 96 % (кривая 2). Составы 3 и 4 содержали 20 % и 30 % ZrO_2 , соответственно. При исследовании состава 3 (рис. 1, кривая 3) оказалось, что при прокаливании ее в течение 2–14 часов конверсия анатаза на 15–30 % больше, а при дальнейшем прокаливании – на 20 % меньше, чем в составе 2. Добавка 30 % ZrO_2 к смеси



Состав катализаторов: 1 – $V_2O_5-TiO_2$;
2 – 4 : $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$. Содержание V_2O_5 12,4 %.
Содержание ZrO_2 , %: 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30

Рис. 1. Зависимость конверсии анатаза от времени прокаливания катализаторов с различным содержанием ZrO_2 при температуре 600 °C



Содержание ZrV_2O_7 , % : 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30

Рис.2. Зависимость конверсии анатаза от времени прокаливания катализаторов $TiO_2-ZrV_2O_7$ с различным содержанием ZrV_2O_7 при температуре 600 °C

$TiO_2-V_2O_5$ приводит к еще большей стабильности анатаза. Так, при прокаливании состава 4 при температуре 600 °C в течение 21 часа только половина анатаза переходит в рутил (кривая 4).

Из экспериментальных данных следует, что степень воздействия ZrO_2 на полиморфное превращение анатаза в рутил в системе $TiO_2-V_2O_5$ определяется не только природой вводимой добавки, но и ее концентрацией. Введение ZrO_2 в систему $TiO_2-V_2O_5$ замедляет полиморфное превращение анатаза в рутил, о чем свидетельствует более низкая конверсия анатаза в составах 3 и 4, составляющая соответственно 50 % и 25 % через 7 часов прокаливания (рис. 1, кривые 3 и 4), по сравнению с системой $TiO_2-V_2O_5$, в которой в отсутствие ZrO_2 за тот же промежуток времени происходит количественное превращение анатаза в рутил (рис.1, кривая 1).

Как показали результаты рентгенофазового анализа, при прокаливании состава 2 (10 % ZrO_2) происходит взаимодействие V_2O_5 с ZrO_2 с образованием в системе диванадата циркония, количества которого увеличивается с ростом продолжительности термической обработки. В отличие от этого в составах 3 и 4, содержащих 20 % и 30 % ZrO_2 , кроме диванадата циркония присутствует и ZrO_2 , оставшийся в избытке после его взаимодействия с V_2O_5 . Следствием образования ZrV_2O_7 является вывод из оксидной системы ZrO_2 , который тормозит превращение анатаза в рутил. В то же время уменьшение конверсии анатаза с увеличением концентрации ZrO_2 в $TiO_2-V_2O_5-ZrO_2$ можно объяснить проблаждением ZrO_2 , который замедляет процесс превращения анатаза в рутил под воздействием образующегося ZrV_2O_7 .

Для подтверждения полученных результатов, свидетельствующих об ускоряющем действии диванадата циркония на полиморфное превращение анатаза в рутил, нами были проведены опыты по изучению влияния добавок 10, 20 и 30 % ZrV_2O_7 на стабильность анатаза в бинарной системе $TiO_2-ZrV_2O_7$. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ZrV_2O_7 при температуре 600 °C действительно способствует полиморфному превращению анатаза в рутил (рис. 2).

Так, прокаливание в течение 7 часов смеси из 80 % TiO_2 и 20 % ZrV_2O_7 приводит к превращению 45 % анатаза в рутил. Добавка 30 % диванадата циркония приводит к тому, что уже че-

рез 2 часа термической обработки конверсия анатаза составляет 60 %. Через 7 часов в присутствии ZrV_2O_7 наблюдается полное превращение анатаза в рутил. Принимая во внимание способность V_2O_5 ускорять полиморфное превращение анатаза в рутил можно сопоставить ускоряющее действие V_2O_5 и ZrV_2O_7 . По своему воздействию на полиморфное превращение анатаза в рутил ZrV_2O_7 подобен V_2O_5 и скорость этого превращения зависит от концентрации диванадата циркония в системе $TiO_2-ZrV_2O_7$. При содержании в смеси 30 % ZrV_2O_7 скорость превращения анатаза сопоставима со скоростью в присутствии 12,4 % V_2O_5 (рис.1, кривая 1).

Таким образом, установлено, что добавки ZrO_2 , введенные в TiO_2 -анатаз в количестве 10 %, практически не влияют на стабильность анатаза при температуре 600 °C в бинарных системах TiO_2-ZrO_2 , в отличие от V_2O_5 , который ускоряет полиморфный переход анатаза в рутил. Нами впервые показано, что в тройных системах $TiO_2-V_2O_5-ZrO_2$ можно воздействовать на скорость полиморфного превращения анатаза в рутил, замедляя ее при добавлении ZrO_2 и ускоряя добавками ZrV_2O_7 . Учитывая соотношение между ZrO_2 и ZrV_2O_7 , образующимся в тройных системах $TiO_2-V_2O_5-ZrO_2$, можно поддерживать определенное количество анатаза, который влияет на активность и избирательность действия катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества использовали диоксид титана, который получали ступенчатым нагреванием аморфной метатитановой кислоты (H_2TiO_3) марки «х.ч.» при температурах 400 (1 ч), 500 (1 ч) и 600 °C (1 ч) и дальнейшим прокаливанием образца при 700 °C (2 ч). По данным рентгенофазового анализа, в этих условиях метатитановая кислота полностью теряет воду и превращается в TiO_2 со структурой анатаза.

Оксидные катализаторы $V_2O_5-TiO_2$, TiO_2-ZrO_2 и $V_2O_5-TiO_2-ZrO_2$ готовили смешением соответствующих оксидов металлов марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Температура прокаливания образцов 600 °C.

Диванадат циркония получали из смеси оксидов марки «ч.д.а.» с мольным отношением $V_2O_5:ZrO_2 = 1:1$ при прокаливании в течение 2-

часов при температуре 350 °C, затем при 500, 600 и 700 °C по 3 часа. По данным рентгенофазового анализа содержание химического соединения составило более 95 %.

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3,0» с использованием Fe-Кα-излучения. Содержание анатаза и рутила определяли методом рентгенофазового анализа по формуле, предложенной Spurr A. и Myers H.[11]:

$$x_a = (1 + 1,26 I_p / I_a)^{-1} \cdot 100 \%,$$

где x_a – содержание анатаза, %; I_p и I_a – интенсивности пиков анатаза и рутила с межплоскостными расстояниями 3,52 и 3,24 Å, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Югай О.К., Сембаев Д.Х. Окисление 2-метил-5-этилпиридина на различных кристаллических модификациях TiO_2 // Известия МН-АН РК. Сер.хим. 1998. № 4. С.9–11.
- Сембаев Д.Х., Саурамбаева Л.И., Суворов Б.В., Сuleйманов Х.Т. О связи между фазовым составом и катализитическим действием окисных ванадисово-титановых контактов реакции парофазного окисления о-ксилола // Кинетика и катализ. 1979. Т.20. С.750–755.
- Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 144 с.
- European Pat. EP № 0760709 / Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Гусейнов Э.М., Чак Р.Д. // Catalytic composition for the oxidative ammonolysis of alkylpyridines. 06.05.1999.
- Шичко В.А., Бойчинова Е.С. Термографическое и рентгенографическое исследование ванадата циркония // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47. Вып. 2. С.247–251.
- Sembaev D. Kh., Pochtennaya V.M., Ivanovskaya F.A. Catalysts for Alkylbenzene and Alkylpyridine Ammonoxidation // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2000. V. 2. № 2. P. 113–116.
- Сембаев Д.Х., Михайлова Т.П., Югай О.К., Чухно Н.И. Влияние диванадата циркония на каталитические свойства оксиднованадиевых катализаторов в реакции парофазного окисления 3- и 4-метилпиридинов // Химический журнал Казахстана. 2006. № 3. С. 42–49.
- Югай О.К., Саурамбаева Л.И., Михайлова Т.П., Сембаев Д.Х. Влияние ванадатов циркония и хрома на каталитические свойства оксидного ванадий-титанового катализатора в окислении 3-метил- и 2-метил-5-этилпиридинов // Химический журнал Казахстана. 2007. № 2. С. 78–86.
- Nogier J.P., De Kersabiec A.M., Fraissard J. Thermal evolution of $TiO_2-V_2O_5$ interface // Appl. Catal. A-General. 1999. V. 185. № 1. P. 109–121.
- Почтенная В.М., Саурамбаева Л.И., Сембаев Д.Х. Влияние оксидов ванадия на переход анатаз-рутил в диоксиде титана // Известия АН КазССР, сер. хим. 1990. № 3. С. 57–60.
- Spurr R.A., Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer // Analytical Chemistry. 1957. V. 29. № 5. P. 760–762.

Резюме

$\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--ZrV}_2\text{O}_7$ және $\text{V}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ жүйелерінде анатаздың рутилге полиморфты айналуына ZrO_2 және ZrV_2O_7 әсері зерттелінді. ZrO_2 – анатаздин рутилге алмасуын баяулататып, ал ZrV_2O_7 – жылдамдатындығы көрсетілді.

Summary

The influence of ZrO_2 and ZrV_2O_7 on a polymorphic anatase transformation into rutile in systems $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--ZrV}_2\text{O}_7$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ has been investigated. It has been shown, that ZrO_2 slows down and ZrV_2O_7 accelerates transition of anatase into rutile.

*Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова, г. Алматы*

Поступила 02.12.2009 г.