

УДК 541.12 б. 13;665.26: 665.658:62

Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВ,
И.С. ЧАНЫШЕВА, Л.В. КОМАШКО, А.А. ШАПОВАЛОВ

СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Ni-Мо-Се-Р / Al_2O_3 -КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ

Структура и состояние активных центров Ni-Мо-Се-Р/ Al_2O_3 + цеолит – катализаторов (клиноптилолит, HY и HZSM-5) исследованы с использованием комплекса физико-химических методов (ТПД аммиака, ИКС, электронная микроскопия). Установлено, что для катализаторов характерно присутствие как кислотных (бренстедовские и льюсовские) и M^0 - или M^{+n} - центров. В состав кислотных центров могут входить Ni, Mo, Ce и P в различной степени окисления.

Введение

В связи с современными прогнозами на приближающееся истощение природных углеводородных запасов в практике катализа усилились тенденции к целенаправленной, преимущественно одностадийной переработке нефти для получения исходных веществ органического синтеза, а также технических продуктов: масел, смазок, присадок, жидкых топлив. Использование цеолитов дает возможность создавать новые катализаторы полифункционального действия, способные ускорять несколько разнотипных реакций одновременно для гидро- и безводородной переработки углеводородного сырья и других процессов. Для развития общих подходов в регулировании и предвидении действия полифункционального катализатора необходимо определить состояние каждого компонента, закономерности их взаимодействия между собой, влияющие на превращения реагентов.

В данной работе представлены результаты изучения дисперсности, структуры, состояния активных центров и кислотно-основных характеристик поликомпонентных Ni-Мо-Се-Р – катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и модифицированных введением природных и синтетических цеолитов (клиноптилолит, HY и HZSM-5) с помощью методов электронной микроскопии, ИК-спектрографии и температурно-программированной десорбции аммиака.

Экспериментальная часть

Поликомпонентные Ni-Мо-Се-Р -катализаторы синтезированы методом пропитки Al_2O_3 +це-

олит (клиноптилолит, HY и HZSM-5) композиции водорастворимыми солями никеля, молибдена, церия и H_3PO_4 .

Природу кислотно-основных центров Ni-Мо-Се-Р-катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и модифицированных введением природных и синтетических цеолитов, изучали методом ИК-спектрографии по адсорбции NH_3 . [1].

Для определения количества кислотных центров и их распределения по силе использовали метод температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) [2].

Электронно-микроскопические и дифракционные характеристики катализаторов снимали на микроскопе «ЭВМ – 100АК» (увеличение 120 000) и дифрактометре «ДРОН-0.5» (ошибка эксперимента $\pm 5\%$, доверительный интервал-95%) в сочетании с рентгенофазовым анализом. [3].

Измерение величины поверхности и объема пор проводили по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке “ACCUSORB”. Поверхность исследуемых катализаторов, определенная с помощью метода БЭТ, колеблется в пределах 137,5-182,3 $\text{m}^2/\text{г}$, размер пор – от 1,0-2,5 до 6,0 нм.

Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопически в сочетании с методом дифракции установлено, что поверхность не модифицированного Ni-Мо-Се-Р/ Al_2O_3 катализатора неоднородна: размер частиц колеблется от 3,0-5,0 нм до 30,0 нм. Имеются скопления частиц MoO_2 ($D \sim 5,0\text{-}8,0$ нм), небольшие структуры ($D \sim 3,0\text{-}5,0$ нм), в состав которых вхо-

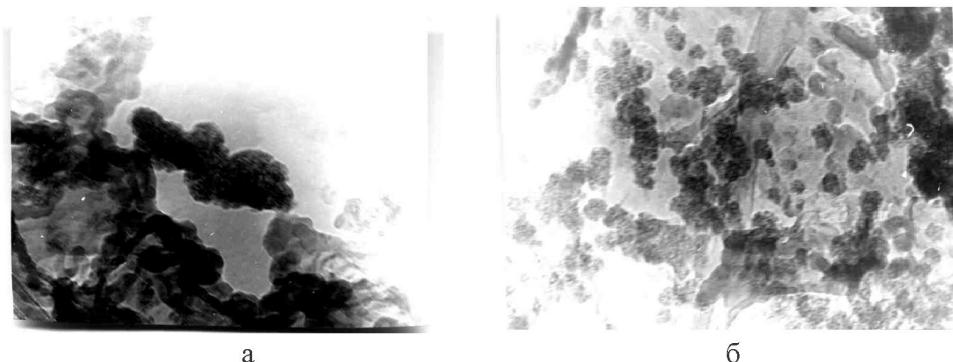


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 +ZSM– катализатора. Увеличение 120 000

дят Ce^0 , CeO , CeNi_5 и $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$, присутствуют частицы Ce_2O_3 с $D \sim 10,0$ - $20,0$ нм и образования ($D \sim 20,0$ - $30,0$ нм), состоящие из CeP_3O_9 и г- $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$.

Введение состав Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 катализатора природного цеолита клиноптилолита (КП) в качестве модифицирующей добавки сопровождается существенным изменением структуры и состояния активных центров. На поверхности этого катализатора преобладают частицы $\text{NiO}(\text{OH})_2$ с $D \sim 10,0$ нм и структуры с $D \sim 5,0$ - $10,0$ нм, образованные NiMoO_4 и $\text{MoO}(\text{OH})_2$. Имеются единичные скопления частиц Ni_3Mo с признаками огранки ($D \sim$ от 8,0-12,0 до 30,0-40,0 нм). Следует отметить, что структуры, содержащие церий и фосфор, не обнаружены. Возможно, эти элементы входят в состав высокодисперсных образований, имеющихся на поверхности катализатора Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_2 + КП и не дающих четкой дифракционной картины, или размещаются в глубине пор Al_2O_3 и клиноптилолита.

Модификация Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 цеолитом ZSM повышает дисперсность поверхностных образований: преобладают частицы с $D \sim 3,0$ - $5,0$ и $D \sim 2,0$ - $3,0$ нм, идентифицированные как Ni_2O_3 и AlP соответственно. Встречаются плотные агрегаты размером 4,0-5,0 нм, образованные CeMoO_4 , и единичные структуры CeO_2 с $D \sim 3,0$ - $4,0$ нм (рисунок 1 а,б).

Поверхность Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 – катализатора, модифицированного цеолитом Y в H-форме, достаточно однородна: размер частиц колеблется преимущественно в пределах 5,0-8,0 нм. Входящие в состав катализатора элементы находятся в виде MoOPO_4 , $\text{MoO}(\text{OH})_2$, CeP_2 , CeP , MoP , Ce_2O_3 , Ce_6O_{11} в смеси с Ni_2O_3 .

Кислотно-основные характеристики Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 +цеолит– катализаторов (клиноптилолит, HY и HZSM-5) изучены методом ИК – спектроскопии по адсорбции молекулы-зонда NH_3 , что является классическим методом обнаружения бренстедовских, льюисовских кислотных центров и кислотно-основных пар. На бренстедовских кислотных центрах образуются ионы аммония, на ионных парах ? NH_2 – фрагменты, а на льюисовских кислотных центрах аммиак координирует в виде NH_3 [1, 4-8]

Необходимо отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения по ИК-спектроскопии аммиака, адсорбированного на поверхности многокомпонентных катализитических цеолитсодержащих систем. Опираясь на собственные и литературные данные по изучению адсорбции аммиака на Al_2O_3 , цеолитах и цеолитсодержащих системах, в состав которых входят различные компоненты (металлы, РЗЭ, фосфор), была проведена интерпретация ИК-спектров.

Спектр аммиака, хемосорбированного на поверхности Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 + КП –катализатора при комнатной температуре, характеризуется присутствием п.п.. 3500, 3370, 3200, 1680, 1600, 1450 и 1250 cm^{-1} . Согласно [1, 4-8] полосы поглощения в области 3500, 3370 и 3200 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям OH – группы. Следует отметить, что эти п.п. являются сложными, состоят из нескольких перекрывающихся близких по частотам полос, соответствующих различной протонизации мостиковых гидроксильов. Протон H^+ в этих структурах выполняет функцию компенсирующего катиона. Эти протонные центры являются сильными акцепторами электронов. В соответствии с [4-8], появление п.п. 1680

cm^{-1} доказывает образование ионов аммония (симметричное деформационное колебание), что свидетельствует о наличии бренстедовских кислотных центров. К ионам аммония относится и п.п. 1450 cm^{-1} , характеризующая асимметричные колебания NH_4^+ – группы. Полосы поглощения 1600 и 1250 cm^{-1} принадлежат колебаниям координационно-связанного амиака (льюисовские центры) [5].

Повышение температуры адсорбции амиака до 250°C приводит к изменению положения полос поглощения в ИК-спектре. Полоса поглощения 3500 cm^{-1} смещается до 3550 cm^{-1} , что может быть связано с некоторым изменением прочности связи амиака, взаимодействующего с терминальными РОН – группами. Прочность связи амиака с такими группами достаточно высока за счет появления дополнительных водородных связей [6]. Полосы поглощения 3370 , 3220 и 1450 cm^{-1} также смещаются до 3360 , 3210 и 1400 cm^{-1} , п.п. 1220 cm^{-1} исчезает, однако появляется п.п. 1320 cm^{-1} , присутствие которой в сочетании с п.п. 1400 cm^{-1} указывает на некоторое усиление протонодонорных свойств OH – содержащих поверхностных центров Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃-КП при повышенной температуре. Полосы поглощения 1680 и 1600 cm^{-1} положения не меняют.

В ИК – спектре адсорбции амиака на Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+ZSM – катализаторе присутствуют слабые п.п. в области 3350 cm^{-1} и при 1700 cm^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям NH_4^+ - группы, интенсивная п.п. 1600 cm^{-1} (асимметричные колебания координированного NH₃ на льюисовских центрах), слабо выраженная п.п. 1500 cm^{-1} и п.п. в области 1100 - 800 cm^{-1} с ярко выраженным максимумами при 920 и 890 cm^{-1} , появление которых связано с адсорбцией амидных группировок на кислотно-основных парах [4-6].

Повышение температуры адсорбции амиака на Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+ZSM - катализаторе до 250°C сопровождается смещением п.п. 3350 cm^{-1} до 3380 cm^{-1} , причем ее интенсивность несколько возрастает; появляются слабые п.п. 3480 и 1680 cm^{-1} , исчезает п.п. 1500 cm^{-1} . Рост температуры адсорбции не влияет на положение п.п. 1610 , 920 и 890 cm^{-1} , однако почти в два раза увеличивается их интенсивность, указывая на возрастание количества льюисовских центров и кислот-

но-основных пар. Подобная закономерность отмечается в работах [6,7] при исследовании катализических систем, содержащих цеолит ZSM.

В ИК-спектре амиака, адсорбированного на Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+HY катализаторе при комнатной температуре, обнаружены п.п 3740 , 3650 , 3500 , 3350 , 3220 cm^{-1} , широкая полоса 2900 - 2700 cm^{-1} с максимумом при 2830 cm^{-1} , п.п. 2230 , 2170 , 1700 , 1580 , 1550 , 1400 , 1280 cm^{-1} и п.п. в области 1100 - 800 cm^{-1} . Полосы поглощения 3650 , 3500 , 1700 , 1400 , 2990 - 2700 cm^{-1} относятся к д- и г- колебаниям классического иона NH_4^+ на Al-O-Si – центрах. П.п. 3740 cm^{-1} появляется в случае адсорбции амиака на концевых Si – (OH) – группах, обладающих слабоосновными свойствами относительно кислотных мостиковых групп Al-O-Si, что приводит к последующему формированию льюисовских кислотных центров [8,10]. Появление п.п. 1280 - 900 , 1550 , 1580 cm^{-1} происходит при адсорбции NH_2 и NH – групп, согласно [7] их образование может протекать только путем разрыва N-H – связи в молекуларно-адсорбированном амиаке, на ионных парах [4-6].

При температуре адсорбции амиака 250°C на Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+HY интенсивность п.п. в области 3700 - 3200 cm^{-1} снижается. Наряду с максимумами 3500 и 3350 cm^{-1} появляются слабые максимумы при 3450 и 3380 cm^{-1} , п.п. 3740 , 3650 и 3220 cm^{-1} смешаются до 3750 , 3610 и 3200 cm^{-1} . Исчезает широкая п.п. 2900 - 2700 cm^{-1} , п.п. 1280 cm^{-1} смешается до 1200 cm^{-1} , снижается интенсивность п.п 1550 , 1580 и 1450 cm^{-1} и в области 1100 - 800 cm^{-1} . Появляется интенсивная п.п. 1610 cm^{-1} .

Результаты исследования кислотно-основных характеристик катализаторов Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+цеолит (цеолит – клиноптиолит, HY, ZSM) методом ИК – спектроскопии хорошо согласуются с результатами температурно-программированной десорбции NH₃. В качестве примера можно рассмотреть температурно-программированную десорбцию NH₃, адсорбированного на поверхности Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+HY – катализатора.

Из данных температурно-программированной десорбции амиака следует, что активные центры Ni-Mo-Ce-P/Al₂O₃+HY неоднородны. Амиак десорбируется в трех температурных интервалах с максимумами при 325 , 450 и 750°C на ТПД – кривой. Слабо связанный амиак десорбируется с $t_{\max} = 325^\circ\text{C}$ (б – форма), более прочно связанный амиак – с $t_{\max} = 450^\circ\text{C}$ (в –

форма) и 750°C (г – форма). Количество аммиака в б – форме равно $8,93 \cdot 10^{-4}$ моль/г, в- и г-формах – 7,93 и 2,78 моль/г катализатора соответственно. Следует отметить, что количество б и в форм адсорбированного аммиака выше соответственно в 3,3 и 2,7 раза, чем г – формы.

Анализируя результаты ТПД и ИК спектроскопических исследований адсорбции аммиака на Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 +HY и данные, имеющиеся в научной литературе [9,10], можно предположить, что в интервале 180-350°C десорбируется аммиак с льюсовских центров, при 350-650°C – с бренстедовских центров, при более высоких температурах ($>650^\circ\text{C}$) десорбируется аммиак, связанный в виде амидных форм, с бионных центров

Заключение

Исследование влияния природы цеолита на свойства многокомпонентного нанесенного на Al_2O_3 катализатора показало, что структура и отношение Si/Al цеолита-модификатора, которое колеблется от 5 до 35,5, определяет нанодисперсность металлоксидных частиц. К нанокатализаторам можно отнести системы на основе цеолита ZSM (D~2-5 нм) и HY (D~5-8 нм), тогда как размер частиц на катализаторах на Al_2O_3 (D~10-20 нм) и модифицированном клиноптилолите (D~5-10 нм) колеблется в более широких пределах. Таким образом, введение цеолитов позволяет синтезировать нанокатализаторы, химический состав металлоксидных центров которых также зависит от природы вводимого модификатора. Металлоксидные высокодисперсные центры, обладающие большой свободной энергией, отвечают за повышенную активность катализатора в процессах гидро- и дегидрирования углеводородов. В дальнейшем образующиеся олефины на соседних кислотных центрах средней силы подвергаются изомеризации и олигомеризации, тогда как наиболее сильные кислотные центры проводят крекинг алканов по –С-С- связям, вплоть до образования углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в геогенном кислотно-основном катализе.-Новосибирск: Наука, 1992.-225с

2. Андерсон Р. Экспериментальные исследования катализа. М.: Мир, 1972.480с.

3. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М: Мир. 1972. 299с.

4. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных оксидов.-Новосибирск: Наука, 1988.-245с.

5. Давыдов А.А., Буднева А.А. Изучение поверхности ванадийсодержащих катализаторов по ИК-спектрам адсорбированного аммиака // Теоретическая и экспериментальная химия.-1988, №2. – С.240-244.

6. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. Спектральные проявления форм адсорбции аммиака на Al_2O_3 // Ж. прикл. химии.-1983. Т.39, №4, С.621-627.

7. Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов: механизм их образования и разрушения // Кинетика и катализ.-1999. Т.40, №4, С.628-635.

8. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. - 1999. Т.40, №3. С.472-479.

9. Dondur V, Radik V, Damjanovic L. Comparative study of active sites in zeolites by different probe molecules// J. serb. Chem. 2005. V. 7. № 3. P.457-474.

10. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.В., Патрущев Ю.В. Пористая структура, кислотные и катализитические свойства в конверсии низших алканов цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11 // Ж. прикладной химии.-1996, Т.69, №2, С.264-268.

Резюме

Ni-Mo-Ce-P/ Al_2O_3 + цеолит катализаторының (клиноптилолит, HY және HZSM-5) белсенді орталықтарының құрылымы мен күйі физикалық-химиялық әдістер (ТПД аммиак, ИКС, электронды микроскоп) комплексін қолдана отырып зерттелді. Катализаторларда қышқылдық (бренстед және льюис) сияқты M^0 - немесе M^{n+} - орталықтары болатыны анықталды. Қышқылдық орталықтар құрамында тотығу дәрежесі өртүрлі Ni, Mo, Ce және P болуы мүмкін.

Summary

The structure and state of active centers of catalysts have been investigated using a combination of physicochemical and instrumental methods (TPD of ammonia, IR spectroscopy, electron microscopy). It was found that the catalysts are characterized by the presence of acid (Bronsted and Lewis) sites and M^0 and M^{n+} metal centers. The Ni, Mo, Ce and P in different oxidation states can be included in the acid sites.

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

Поступила 09.03.2010 г.