

УДК 541.128

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ-ХРОМ-ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**Г.Н.Гаджиев, Н.И.Гейдарлы, Э.Т.Меликова, И.Г.Мамедова,
Г.Г.Гасан-заде, С.Х.Калантарова***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

ИК-спектроскопическим методом исследована природа кислотных центров поверхности алюминий-хром-фосфатных катализаторов. Для характеристики кислотных центров были сняты ИК-спектры адсорбированного пиридина на чистых фосфатах $AlPO_4$ и $CrPO_4$ и их контактах с различным соотношением металлов $Al:Cr$ с общей формулой $Al_xCr_yPO_4$, где соотношение $x:y$ от 1:9 до 9:1. Установлено, что фосфат хрома и образцы с повышенным содержанием хрома обладают наиболее сильными акцепторными центрами; фосфат алюминия и образцы с соотношением металлов $Al:Cr \approx 1:1$ обладают умеренными акцепторными центрами; алюминий-хром фосфаты, где относительное количество алюминия значительно больше, обладают очень слабыми акцепторными центрами.

Ключевые слова: *алюминий-хром фосфатный катализатор, кислотные центры, пиридин*

В последние годы переработка алканов в полезные продукты, например, пропана в пропилен, метана в синтез-газ, является актуальной проблемой в области химической промышленности. Для защиты окружающей среды большое значение имеет удаление оксидов азота из отходящих газов автотранспорта (карбюраторных и дизельных двигателей) и промышленных предприятий (ТЭЦ). В связи с этим усилия многих исследователей в области материаловедения и катализа направлены на создание новых эффективных катализаторов для этих процессов [1].

Для реакций селективного каталитического окисления алканов и алкенов большой интерес представляют многокомпонентные фосфатные системы. В таких системах катионы переходных металлов образуют достаточно прочные ковалентные связи с кислородным каркасом, что и требуется для процессов селективного окисления. Смешанные каркасные фосфаты циркония и переходных металлов могут представлять особый интерес для реакций такого типа вследствие стабильности каркаса, что обеспечивает их стойкость к высокотемпературному воздействию воды, оксидов

серы и стойкостью по отношению к зауглероживанию. Это делает перспективным их применение в достаточно жестких условиях осуществления таких каталитических реакций, как высокотемпературное окислительное дегидрирование пропана в пропилен при малых временах контакта, а также селективное восстановление оксидов азота компонентами дизельного топлива в смесях с большими концентрациями воды и кислорода. Преимуществами этих систем является высокая кислородная подвижность, обеспечивающая устойчивость по отношению к зауглероживанию. Кроме того, системы на основе диоксида циркония обладают фазовой устойчивостью в восстановительных условиях протекания таких реакций. В настоящее время известные методы синтеза этих сложных систем не позволяют получать катализаторы с требуемыми физико-химическими характеристиками: однородным фазовым составом, равномерным распределением катионов, высокой дисперсностью, мезопористостью, термической устойчивостью и т.д. Поэтому усовершенствование известных и разработка новых методов получения данных многокомпонентных катализаторов с возмож-

ностью регулирования их свойств является актуальной задачей [2-3].

В последнее время фосфаты алюминия и переходных металлов находят широкое применение в технологии окисления, дегидрогенизации, окислительной дегидрогенизации, диспропорционирования и изомеризации циклических углеводов [4-5]. Во всех исследованиях подчеркивается, что такая

популярность фосфатов связана с повышенными кислотными свойствами этих контактов [6].

Нами была поставлена цель ИК-спектроскопическим методом исследовать природу кислотных центров поверхности алюминий-хром-фосфатных катализаторов, которые в настоящее время широко применяются в основном органическом синтезе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы катализаторов синтезировали совместным соосаждением из водных растворов нитратов соответствующих металлов и ортофосфорной кислоты по известной методике [7]. Были синтезированы чистые фосфаты $AlPO_4$ и $CrPO_4$ и контакты с различным соотношением металлов $Al:Cr$, с общей формулой $Al_xCr_yPO_4$, где соотношение $x:y$ от 1:9 до 9:1. ИК-спектры исследуемых образцов снимали на решеточном

спектрофотометре *Hitachi 225* в области $1300 \div 4000 \text{ см}^{-1}$. Для характеристики кислотных центров были сняты ИК-спектры адсорбированного пиридина. Предварительно образцы контактов подвергали стандартной, термовакуумной обработке в течение трех часов при $730 \div 780^\circ\text{K}$, после чего проводили адсорбцию тщательно осушенного пиридина при комнатной температуре.

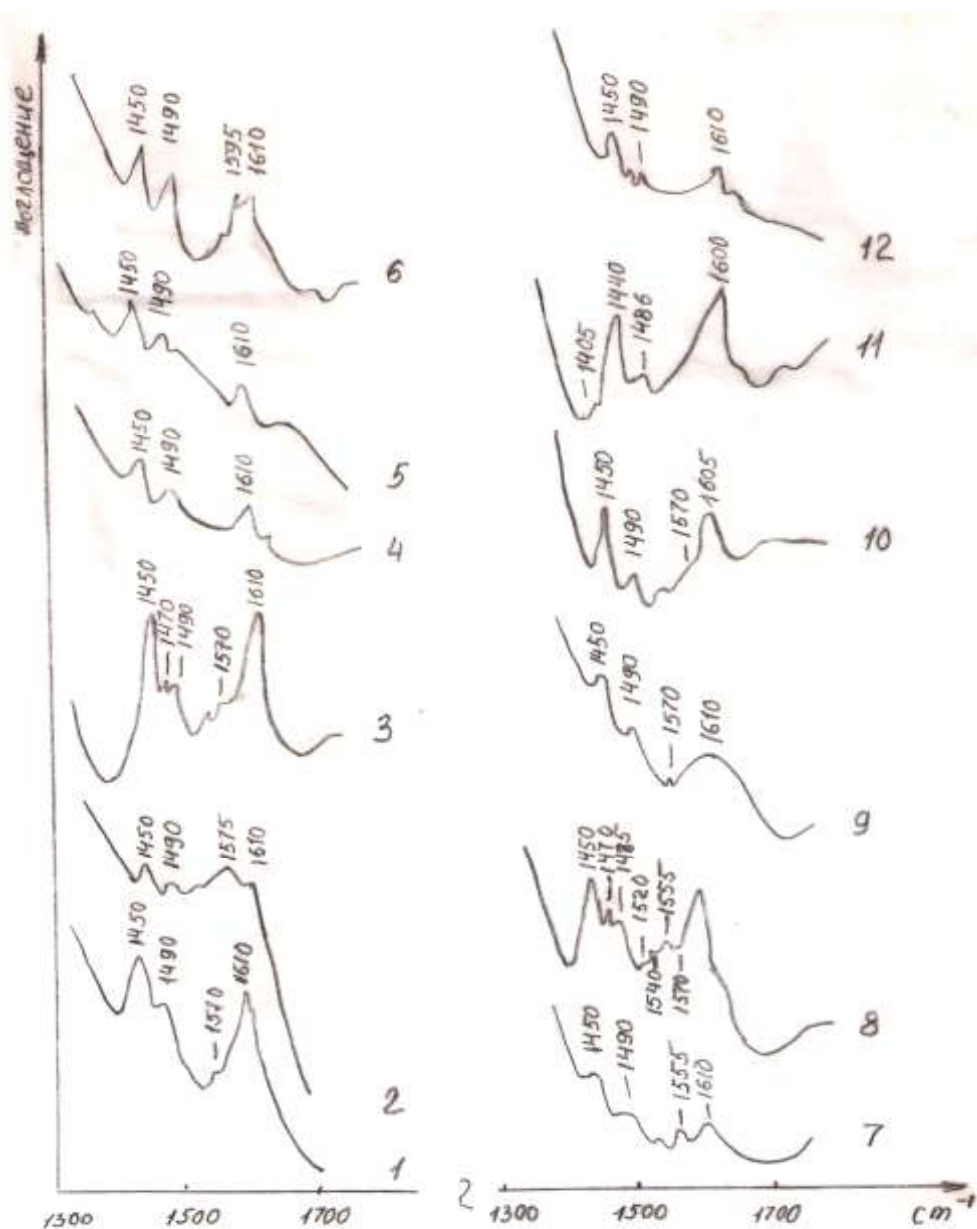
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопическое исследование структуры контактов показало, что все свежеприготовленные системы принадлежат к классу соединений ортофосфатов. Однако в спектре чистого ортофосфата хрома обнаружено плечо в области $930 \div 950 \text{ см}^{-1}$, указывающее на присутствие в образце пиро-формы. Прокаливание образцов не вызвало изменений в спектрах фосфата алюминия. В спектрах богатых хромом фосфатов наблюдалось смещение полосы поглощения, соответствующей иону $[(PO_4)^{3-}]$, в сторону больших частот, что может быть объяснено образованием полифосфатных структур [8]. При высоких температурах прокаливания появляется полоса поглощения 770 см^{-1} , что характерно колебанию групп $[P-O-P]$.

Исследование гидроксильного покрова контактов указывает на присутствие $[P-O-H]$ групп, что связано

с ионами $[(PO_4)^{3-}]$. Этому соответствует частота 3680 см^{-1} . В образцах богатых алюминием увеличивается интенсивность частоты $3700 \div 3800 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о существовании на поверхности контактов кроме $[P-O-H]$ групп и структурных групп $[Al-O-H]$. Кроме того, в спектрах богатых хромом растет интенсивность низкочастотных полос $3650 \div 3660 \text{ см}^{-1}$ структурных групп $[O-H]$ [9].

В исследованиях с адсорбцией пиридина обнаружено несколько типов центров хемосорбции (рисунок 1). В спектрах всех образцов катализаторов имеются полосы поглощения $1450, 1490, 1610 \text{ см}^{-1}$ координационно-связанного пиридина, характеризующие взаимодействие гетероциклической молекулы с акцепторными центрами поверхности контактов. В области интенсивности $1550 \div 1580 \text{ см}^{-1}$



ИК-спектры пиридина, адсорбированного на фосфатах с последующей десорбцией.

- | | | |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. $AlPO_4$; | 2. $Al_{0,9}Cr_{0,1}PO_4$; | 3. $Al_{0,8}Cr_{0,2}PO_4$; |
| 4. $Al_{0,7}Cr_{0,3}PO_4$; | 5. $Al_{0,6}Cr_{0,4}PO_4$; | 6. $Al_{0,5}Cr_{0,5}PO_4$; |
| 7. $Al_{0,4}Cr_{0,6}PO_4$; | 8. $Al_{0,3}Cr_{0,7}PO_4$; | 9. $Al_{0,2}Cr_{0,8}PO_4$; |
| 10. $Al_{0,1}Cr_{0,9}PO_4$; | 10. $CrPO_4$; | 12. $CrPO_4 \cdot Al_2O_3$ |

наблюдаются полосы поглощения соответствующие C_5H_5NH . Было замечено, что образование и рост этих полос поглощения коррелирует и с падением интенсивности полос поглощения $3660 + 3680 \text{ см}^{-1}$, ответственных за группы $[O-H]$, и увеличением относи-

тельного количества алюминия в исследуемых образцах [10].

По изменению оптической плотности полосы 1450 см^{-1} , соответствующей координационно-связанного пиридина, от температуры определены величины, позволяющие оценить относительную акцепторную силу льюисовских

кислотных центров (L – центры) образцов катализаторов. Соответственно этим величинам образцы можно разделить на три группы: 1) фосфат хрома и образцы с повышенным содержанием хрома обладают наиболее сильными акцепторными центрами; 2) фосфат алюминия и образцы с соотношением металлов $Al:Cr \approx 1:1$ обладают умеренными акцепторными центрами; 3) алюминий-хром фосфаты, где

относительное количество алюминия значительно больше (только не фосфат алюминия) обладают очень слабыми акцепторными центрами. Для исследования свойств молекул, адсорбированных в предкаталитических условиях, изучили ИК-спектры циклогексана и циклогексадиена. Установлено, что указанные молекулы взаимодействуют, в основном с электроноакцепторными центрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига». 2004. 679 с. // *Krilyov O. V. Qeteroqenny kataliz. M.: «Akademkniqa». 2004. 679 s.*
2. Asabina E.I., Petkov V.I., Shelokov I.A., Loshkarev V.A. Synthesis of phase formation and some properties of complex phosphates of d-transition elements of IV group. // *Phosphorus Research Bulletin. 2005. V.19. P.11-18.*
3. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с. *Setterfild Ch. Prakticheskiy kurs qeteroqennoqo kataliza. M.: Mir. 1984. 520 s.*
4. Фролова Ю.В. Синтез и исследование физико-химических свойств катализаторов на основе сложных оксидов и фосфатов циркония для окисления углеводородов. Дисс... к. х. н. Новосибирск: Институт Катализа СО РАН. 2004. 152 с. // *Frolova Yu.V. Sintez i issledovanie fiziko-khimicheskix svoystv katalizatorov na osnove slojnikh oksidov i fosfatov zirkoniya dlya okisleniya uglevodorodov. Diss... k. ch. n. Novosibirsk: Institut Kataliza SO RAN. 2004. 152 s.*
5. Брутовски М. Исследование модифицированных ванадий-фосфорных катализаторов для парциального окисления н-бутана. Дисс... к.х.н. Киев: Институт Физической Химии АН Украины. 1984. 175 с. // *Brutovski M. Issledovanie modifisirovannix vanadiy-fosfornikh katalizatorov dlya parsialnogo okisleniya n-butana. Diss... k.ch.n. Kiev: Institut Fizicheskoy Khimii AN Ukraini. 1984. 175 s.*
6. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. М: Химиздат. 2007. 944 с. // *Potekhin V.M., Potekhin V.V. Osnovi teorii khimicheskikh prosessov texnologii organicheskix veshestv i neftepererabotki. M.: Ximizdat. 2007. 944 s.*
7. Гаджиев Г.Н. Окислительный аммонолиз пропилена на молибденсодержащих оксидных катализаторах. Дисс. к.х.н. Баку: АЗИНефт-Хим. 1985. // *Gadjiev Q.N. Okislitelny ammonoliz propilena na molibden-soderjahikh oksidnikh katalizatorax. Diss. K.kh.n. Baku: AzineftXim. 1985.*
8. Андерсон Р. Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир. 1972. 480 с. // *Anderson R. Eksperimentalnye metody issledovaniya kataliza. M.: Mir. 1972. 480 s.*
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с. // *Nakamoto K. IK spektri i spektri KR neorganicheskikh i koordinatsionnikh soedineniy. M.: Mir. 1991. 536 s.*
10. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с. // *Tanabe K. Tverdie kisloty i osnovaniya. M.: Mir. 1973. 184s.*

ALÜMINIUM-XROM FOSFAT KATALİZATORLARININ TURŞU XASSƏLƏRİ

**Q.N.Hacıyev, N.İ.Heydərlı, E.T.Məlikova, İ.H.Məmmədova,
G.H.Həsən-zadə, C.X.Kələntərova**

Ümumi formulu $Al_xCr_yPO_4$ olan ($x:y = 1:9$ -dan $9:1$ -ə qədər) alüminium-xrom fosfat katalizatorların səthindəki turşu mərkəzlərinin təbiəti İQ spektrokopiya analiz usulu ilə piridinin adsorbsiyasına görə öyrənilib. Müəyyən edilib ki, xrom fosfat və tərkibində xromun miqdarı çox olan nümunələr güclü akseptor mərkəzlərinə, alüminium fosfat və tərkibində $Al:Cr \approx 1:1$ nisbəti olan nümunələr orta güclü akseptor mərkəzlərinə və tərkibində alüminiumun miqdarı çox olan nümunələr zəif akseptor mərkəzlərinə malikdirlər.

Açar sözlər: alüminium-xrom fosfat katalizatorları, turşu mərkəzləri, piridin.

ACID PROPERTIES OF ALUMINIUM-CHROME OF PHOSPHATIC CATALYSTS

**G.N.Hajiyev, N.I.Heydarli, E.T.Melikova, İ.H.Mammadova,
G.H.Hasan-zadeh, S.K.Kelenterova**

With the help of IC-spectroscopic method, authors examined the nature of acid sites of aluminium-chrome phosphate catalysts. To characterize acid sites, researchers took IC-spectra of adsorbed pyridine on pure phosphates $AlPO_4$ and $CrPO_4$ and their contacts with varied ratio of metals $Al:Cr$ with general formula $Al_xCr_yPO_4$, where ratio $x:y$ from $1:9$ to $9:1$. It found that chrome phosphate and samples with enriched content of chrome dispose of the strongest acceptor centers, aluminium-chrome phosphates where relative quantity of aluminium is much greater with weaker acceptor centers.

Keywords: aluminium-chrome phosphate catalyst, acid sites, pyridine.

Поступила в редакцию 08.12.2013.