



УДК 547.258.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ P-МО-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА-ОКСИД ТИТАНА



CATALYTIC PROPERTIES OF THE SYSTEM P-MO-HETEROPOLIC ACID-TITANIUM OXIDE

Гусейнова Эльвира Анверовна

доктор философии по химии, доцент,
доцент кафедры «Нефтехмическая технология
и промышленная экология»,
Азербайджанский Государственный Университет
нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Аджамов Кейкавус Юсифович

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Нефтехмическая технология
и промышленная экология»,
Азербайджанский Государственный Университет
нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Юсубова Сабина Эльдаровна

аспирантка,
младший научный сотрудник научно-исследовательской
лаборатории «Защитные масла и пластические покрытия»,
Научно-исследовательский институт
«Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия»,
Азербайджанский Государственный Университет
нефти и промышленности
yusubovasabina.83@gmail.com

Аннотация. Проведен систематический анализ каталитической активности системы P-Мо-гетерополикислота-оксид титана. Установлено, что оптимальным содержанием P-Мо-гетерополикислота, которое приводит к повышению каталитической активности диоксида титана, является 7–10 % мас.: выход эфира выше, достигает максимальных значений за более короткий промежуток времени, а образцы характеризуются большей стабильностью. Сделан вывод о том, что активность P-Мо-гетерополикислота -содержащих образцов связан с появлением нового типа активных центров, которые проявляют повышенные электронно-донорные (атомы кислорода ГПК). На основании полученных ранее результатов, выдвинуто предположение, что падение каталитической активности у образцов с содержанием P-Мо-гетерополикислота выше 10 % мас. определяется соотношением гидрата мета-титановой кислоты и метафосфорной кислоты, когда количественное увеличение последней влечет за собой ведет к уменьшению поверхностных активных центров, либо их перестройке.

Ключевые слова: изопропиловый спирт, диоксид титана, P-Мо-гетерополикислота, текстурные свойства, катализ.

Guseynova Elvira Anverovna

PhD in Chemistry, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of
«Petrochemical Technology and Industrial
Ecology»,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
elvira_huseynova@mail.ru

Adjamov Keikavus Yusifovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of «Petroleum
Technology and Industrial Ecology»,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
elvira_huseynova@mail.ru

Yusubova Sabina Eldarovna

Graduate Student,
Junior Researcher at the Research
Laboratory «Protective Oils and Plastic
Coatings»,
Research Institute «Geotechnological
problems of oil, gas and chemistry»,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
yusubovasabina.83@gmail.com

Annotation. A systematic analysis of the catalytic activity of the P-Mo-heteropoly acid - titanium oxide system was carried out. A complex of modern physicochemical methods (X-ray phase analysis, low temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, elemental analysis) studied the phase and texture properties of the heteropoly acid system – titanium dioxide. It was found that the optimal content of HPA, which leads to an increase in the catalytic activity of titanium dioxide, is 7–10 % wt.: the ether yield is higher, reaches maximum values in a shorter period of time, and the samples are characterized by greater stability. It has been suggested that the activity of HPA-containing samples is associated with the emergence of a new type of active centers that exhibit increased electron-donor (oxygen atoms of HPA). The decrease in catalytic activity in samples with a HPA content of more than 10 % wt. is determined by the ratio of metatitanic acid hydrate and metaphosphoric acid, when a quantitative increase in the latter leads to a decrease in surface active centers, or their rearrangement.

Keywords: isopropyl alcohol, titanium dioxide, P-Mo-heteropolyacid, texture properties, catalysis.



В катализе чаще всего применяются гетерополиокислоты (ГПК) структуры Кеггина $H_nXM_{12}O_{40}$ ($X - P^{5+}$ и Si^{4+} , $M - W^{6+}$ и Mo^{6+}). Большой интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными физико-химическими и каталитическими свойствами. Кислотные свойства этих ГПК были исследованы достаточно глубоко и детально, что послужило основой создания нескольких промышленных процессов с их участием [1–3].

Известны три пути использования ГПК в качестве катализаторов: использование растворов кислот, использование массивных кислот и использование ГПК, нанесенных на различные носители. Среди последних используются многие пористые материалы (силикагель, активированный уголь, оксид алюминия и пр.) [4–6].

В опубликованных ранее работах [7, 8] были обсуждены результаты каталитических превращений изопропилового спирта на системе Р-Мо-гетерополиокислота – η -оксид алюминия. Установлено, что модифицирование ГПК приводит к увеличению активности η -оксида алюминия и селективности по кислородсодержащим продуктам. На основе сравнительного анализа продуктов реакции было установлено, что активные центры немодифицированного η -оксида алюминия представляют собой исключительно центры Льюиса – сильные кислотные центры Льюиса и сильные основные центры Льюиса, тогда как после модифицирования Р-Мо-гетерополиокислотой они представлены преимущественно основными – основаниями Бренстеда. Полученные системы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии. Совокупность полученных результатов позволила установить, что в ходе взаимодействия Кеггинской структуры с основным оксидом происходит ее разрушение и образование гетерополианиона, который, обладая отрицательным зарядом, взаимодействует с имеющимися на поверхности элетронно-акцепторными Льюисовскими кислотными центрами, образуя поверхностный комплекс типа поверхность – лиганд, который обладая нескомпенсированным отрицательным зарядом, далее и начинает выступать в роли нового основания Бренстеда.

Настоящее исследование является продолжением этого направления, и посвящено изучению особенностей влияния модифицирования диоксида титана фосформолибденовой ГПК на проявляемые им каталитические свойства в процессе превращения изопропилового спирта. Особый интерес настоящего исследования вызван противоположным характером оксидов (оксид алюминия – основной, оксид титана – кислотный), что в идентичных условиях ведения выбранной модельной реакции создает возможность проведения сравнительного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор заданного состава готовили пропиткой диоксида титана раствором Р-Мо-гетерополиокислоты в водном растворе аммиака (из расчета ГПК на носитель) на предварительно прокалиенный в течение 3 ч до 200 °С, носитель. В ходе процесса были использованы:

- промышленный диоксид титана TiO_2 (Evonik Resource Efficiency GmbH);
- водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79, массовая доля аммиака, %, не менее 10 %, концентрация 90–100 г NH_3/l);
- Р-Мо-гетерополиокислота (ГПК) $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$;
- спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84).

Каталитические свойства исходного и модифицированного TiO_2 изучали на проточной установке в температурном интервале 150–250° при объемной скорости подачи сырья 75 ч⁻¹.

Анализ сырья и жидких продуктов реакции проводили хроматографическим методом на приборе «СНРОМ 5» с пламенно-ионизационным детектором с использованием колонки, заполненной сорбентом – ЦЕЛИТ С-22, с 17 %-ным полиэтиленгликолем, нанесенным на сорбент. Газовые продукты реакции анализировали на хроматографе «СНРОМ 5» с детектором по теплопроводности. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты, нанесенный на инзенский кирпич ИНЗ-600. Количественная интерпретация хроматографических пиков, входящих в состав полученного катализата, была определена методом абсолютной калибровки и внутренней нормализации.

Удельную поверхность и объем пор измеряли по адсорбции–десорбции азота на универсальном анализаторе ASAP 2400 (“Micromeritics”, США). При расчете площадь поверхности молекулы азота принимали равной 0,162 нм², плотность азота в нормальном жидком состоянии – 0,808 г/см³. Точность измерений составляла ± 3 %. Изотермы адсорбции были получены при температуре –196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты объема пор и их распределения по диаметрам проводили на основании десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета-Джойнера-Хайленда (точность измерений ± 13 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитическая активность и селективность образования продуктов превращения изопропилового спирта, представлены на рисунке. Необходимо отметить, что представленные результаты воспроизводились при неоднократном приготовлении образцов каждого состава. Во всем изученном диапазоне темпе-



ратур конверсия изопропилового спирта возрастала тем сильнее, чем выше содержание ГПК. Минимальное значение конверсии отмечено для образца, содержащего 5 % мас. ГПК: она составляет 16,7 % при 150 °С и возрастает до 43,8 % при 250 °С (последнее значение практически идентично не модифицированному диоксиду титана). В низкотемпературной области наибольшая конверсия характерна для 13 % мас. образца, которая достигает 54 %, что значительно превышает прочие, однако с повышением температуры до 250 °С конверсия 7, 10 и 13 % ГПК-содержащих катализаторов становится практически одинаковой (от 71 до 76 %).

Основными продуктами превращения изопропилового спирта в условиях реакции являлись диизопропиловый эфир, пропилен и вода. Кроме того, в присутствии 5 % ГПК-содержащего образца при температурах 200 и 250 °С было отмечено образование незначительного количества ацетона. Наибольшая селективность по эфиру была отмечена для 7 % и 10 % ГПК образцов.

В таблице представлены данные селективности и выхода эфира в зависимости от состава катализатора, полученные в течение 12 часов ведения процесса (здесь необходимо сделать уточнение: процесс не проводился непрерывно, а в течение 3-х интервалов, когда через каждые 4 часа «работы» следовал «отдых» катализатора, после которого процесс вновь возобновлялся). Как видно из представленных в таблице результатов, процесс превращения изопропилового спирта в присутствии диоксида титана, модифицированного фосформолибденовой ГПК, отличался характерными особенностями: если у исходного диоксида титана наиболее высокий выход эфира каждый раз был отмечен спустя три часа работы катализатора, после чего наблюдалось его резкое падение, то у модифицированных образцов тенденция другая: выход эфира у ГПК-содержащих образцов выше (за исключением 5 % ГПК), кроме того, на эти показатели катализатор выходил спустя уже 1 час работы, и они сохранялись стабильными до конца текущего интервала. Здесь перед нами не стоит задача найти объяснение этому факту, мы лишь зафиксировали тенденцию. В целом, катализатор 7 % ГПК+TiO₂ проявляет наибольшую активность: выход диизопропилового эфира со 2-го по 4-ый час каждого интервала работы составляет 20,5–22 % при селективности образования эфира 49,2–77,1 %.

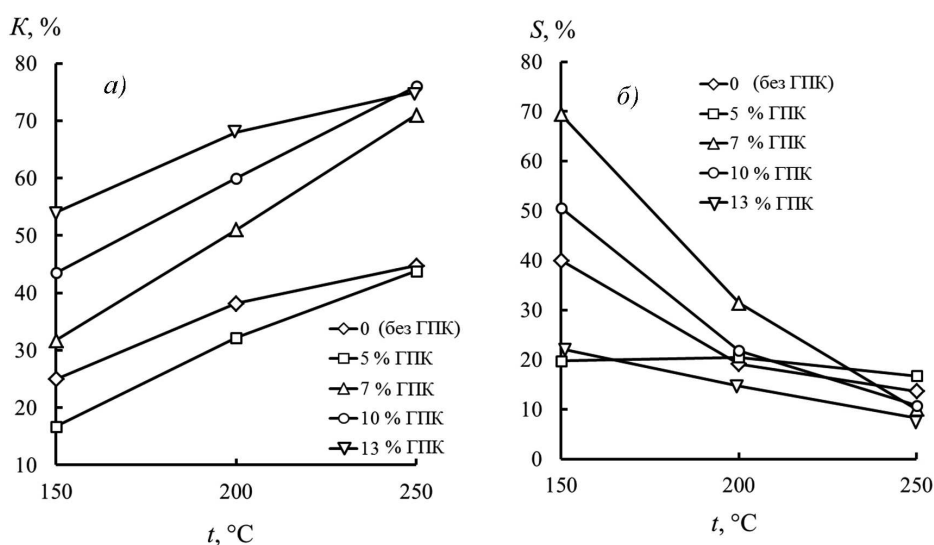


Рисунок – Влияние состава катализатора на конверсию (а) изопропилового спирта и селективность (б) образования диизопропилового эфира

В работе [9] нами обсуждались особенности фазового состава оксида титана в зависимости от содержания Р-Мо-гетерополикислоты, в частности, – распределения фосфора, а если быть точнее, – резкое увеличение содержания метафосфорной кислоты (H₃P₃O₁₀ • 2H₂O). Возможно, что падение каталитической активности у образцов с содержанием Р-Мо-гетерополикислоты выше 10 % мас. определяется соотношением гидрата метатитановой кислоты и метафосфорной кислоты, когда количественное увеличение последней влечет за собой уменьшение поверхностных активных центров, либо их перестройку.

Таким образом, установлено, что удельная поверхность и дисперсность не являются ключевыми факторами, ответственными за высокую каталитическую активность (четкая корреляция на этот счет отсутствует). Полученные результаты также позволяют сделать вывод о том, что каталитическая активность образцов диоксида титана до и после введения ГПК имеет различную природу (выход эфира в присутствии ГПК-содержащих образцов выше, достигает максимальных значений за более короткий промежуток времени и характеризуется большей стабильностью).



Таблица – Влияние длительности на показатели процесса

Дли- тель- ность, час	Состав катализатора									
	TiO ₂		5 %ГПК+TiO ₂		7 %ГПК+TiO ₂		10 %ГПК+TiO ₂		13 %ГПК+TiO ₂	
	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %
1	46,7	4	9,6	1,6	28,8	6,7	18,3	6,5	30	12
2	30,9	6,7	15,2	3,3	66,2	21	50,6	22	28,9	13
3	40,1	10	16,4	3,4	69,4	22	40,5	21,9	23,9	12,9
4	60,2	8	16,5	3,3	77,1	21,6	37,1	22,1	41,0	13
5	40,2	8	8,5	1,7	52,2	16,7	32,3	16,4	39,5	15
6	37,6	8	12,3	2,7	56,7	21	35,4	18	30	18
7	26	9,2	12,9	2,7	55	20,9	41,4	18,2	30,5	18,3
8	22,9	6	10,5	2,1	55	20,2	45,2	18,1	41,6	18
9	11,6	3	5,2	1,3	42,9	16,3	29,5	15	33,7	14
10	16,6	4,8	7,4	2	50,1	20,9	27,1	16	23,8	15
11	18,6	5,2	7,2	1,2	49,2	20,8	30,0	16,1	23,9	15,1
12	13,9	1,6	6,4	1	56,7	20,8	32	16	44,1	15

Примечание: температура процесса 150 °С. Обозначения: S – селективность, α – выход диизопропилового эфира.

Литература:

1. Никитина Е.А. Гетерополисоєдинєния. – М. : Госхимиздат, 1962. – 424 с.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russ chem rev. – 1982. – № 51 (11). – P. 1075–1088. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n11ABEH002941>.
3. Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, Josep M. Poblet Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 7537–7571.
4. Патент РФ № 2147255, опубл. 27.01.2000, Б.И. № 10, 6 с.
5. Хамед Батени, Чед Эйбл Разработка гетерогенных катализаторов для процесса дегидратации метанола в диметиловый эфир: обзор // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 6–30. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30>.
6. Гидроочистка нефтяного сырья на Ni₆PМo_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ катализаторах / Н.Н. Томина [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 3. – С. 36–42. – URL : <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-36-42>
7. Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю., Юсубова С.Э. Каталитические превращения изопропилового спирта на системе гетерополиоксислота-η-оксид алюминия // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 2. – С. 220–229.
8. Hüseynova E.Ə., Adzhamov K.Yu., Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropanol on aluminum η-oxide modified by heteropolic acid // Azerbaijan Chemical Journal. – 2019. – № 3. – С. 32–41.
9. ИК-спектроскопическое исследование сульфат-анионсодержащего оксида титана / Э.А. Гусейнова [и др.] // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. – 2019. – № 3. – С. 71–79.

References:

1. Nikitina E.A. Heteropoly. – М. : Goskhimizdat, 1962. – 424 p.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russ chem rev. – 1982. – № 51 (11). – P. 1075–1088. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n11ABEH002941>.
3. Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, Josep M. Poblet Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 7537–7571.
4. Patent of RF № 2147255, op. 27.01.2000, B.I. № 10, 6 p.
5. Hamed Bateni, Chad Able Development of heterogeneous catalysts for the process of methanol dehydration into dimethyl ether: review // Catalysis in industry. – 2018. – V. 18. – № 4. – P. 6–30. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30>.
6. Hydrotreating of the oil stock on Ni₆PMonW(12-n)(S)/Al₂O₃ catalysts / N.N. Tomin [et al.] // Industrial catalysis. – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 36–42. – URL : <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-36-42>
7. Huseynova E.A., Adzhamov K.Yu., Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropyl alcohol on a system of heteropoly acid-η-aluminum oxide // Journal of physical chemistry. – 2020. – V. 94. — № 2. – P. 220–229.
8. Hüseynova E.Ə., Adzhamov K.Yu., Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropanol on aluminum η-oxide modified by heteropolic acid // Azerbaijan Chemical Journal. – 2019. – № 3. – P. 32–41.
9. IR-spectroscopic study of the sulfate-anion containing titanium oxide / E.A. Huseynova [et al.] // Bulletin of the Azerbaijan Engineering Academy. – 2019. – № 3. – P. 71–79.