

УДК 544.47:544.431.5

Дегидратация изобутанола на Cs-Co-содержащих катализаторах типа NASICON

А. И. Пылинина¹, М. Н. Чернышева¹, Н. Н. Лобанов¹,
С. В. Савилов², Е. М. Касаткин¹

¹ Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Российская Федерация. E-mail: pylinina@list.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, строение 3, Москва 119234, Российская Федерация

Полученные золь-гель методом двойные и тройные кобальтсодержащие фосфаты $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$ ($x = 0,15; 0,25; 0,50$) со структурой NASICON охарактеризованы с использованием методов РФА, БЭТ, РФЭС, УФ-спектроскопии. Установлено, что основной реакцией превращения бутанола на полученных фосфатах является реакция дегидратации. Тройные фосфаты характеризуются более высокой каталитической активностью по сравнению с двойными фосфатами, что обусловлено корреляцией между выходом олефинов и концентрацией кислотных центров на поверхности.

Ключевые слова: сложные фосфаты, изобутилен, дегидратация, кислотность.

Сложные фосфаты со структурой NASICON в последние два десятилетия привлекают большое внимание, поскольку обладают обширной областью применения благодаря своей способности образовывать соединения с заданным строением и свойствами.

Базовая структура фосфата образована объединением по вершинам ZrO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, а также пустот M1 и M2 разного размера, в которых может размещаться широкий набор катионов, компенсирующих заряд каркаса — катионов-компенсаторов [1]. Кристаллографический анализ [2] данных структур показал, что их структурообразующей единицей являются так называемые фонарики, состоящие из Zr-октаэдров и P-тетраэдров. Внутри данной группировки располагается полость с геометрией тригональной призмы. В результате изо- и гетеро-валентных замещений катионов, а также под влиянием внешних воздействий «фонарики» могут менять свою ориентацию, что приводит к созданию разнообразных структур для данных систем [3]. В результате подобных замещений каркас фосфата искажается незначительно [4, 5], однако с этим связано изменение симметрии данных структур и их свойств. В связи с этим сложные фосфаты NASICON в настоящее время представляются перспективными катализаторами реакций кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов [6—9], к которым относятся соответственно реакции дегидратации и дегидрирования спиртов. В зависимости от локали-

зации иона-допанта в катионной или анионной части фосфата можно изменять селективность превращения спирта [10, 11], при этом на каталитическую активность в отношении дегидрирования оказывают влияние проводящие свойства фосфата [12].

Реакция дегидратации изобутилового спирта является одним из промышленных методов получения изобутилена, важного продукта органического синтеза, [13] наряду с каталитическим дегидрированием изобутана и выделением изобутилена из газовых смесей и бутан-бутеновой фракции с участием селективных растворителей.

Цель работы — синтез и изучение каталитической активности двойных и тройных кобальтсодержащих фосфатов типа NASICON в превращениях изобутанола.

Экспериментальная часть

Образцы $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$, где $x = 0,15; 0,25; 0,50$, получены золь-гель методом с использованием реактивов марки «х. ч.»: оксид циркония ZrO_2 , фосфорная кислота H_3PO_4 , хлорид кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и бромид цезия CsBr. Растворы солей переходного 3d-металла и оксихлорид циркония, предварительно растворенный в дистиллированной воде, смешивали согласно стехиометрии при комнатной температуре. Затем к полученной смеси медленно добавляли фосфорную кислоту при постоянном перемешивании. Образовавшийся гель сушили при 80 °С, а затем прокаливали

ли в течение 24 ч при 600 и 800 °С. Все этапы синтеза сопровождались непрерывным диспергированием.

Фазовый состав и структурные свойства полученных образцов, исследованные методом РФА, подтвердили принадлежность полученных фосфатов к структуре NASICON. Измерения рентгенодифракционных спектров исследованных образцов проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования. Использовали CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, которое в последующем при обработке спектров раскладывалось на $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -составляющие. Интервал углов 2θ от 9° до 80° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$, время экспозиции в точке 3 с. Первичная обработка данных спектров образцов и последующие кристаллохимические расчеты проводили с помощью комплекса программ PDWin для рентгенодифракционных исследований [14].

Состав поверхностного слоя изучали методом рентгенофотополупроводниковой спектроскопии. Исследование методом РФЭС проводили на спектрометре «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical», Великобритания) с использованием монохроматизированного источника излучения AlK_α мощностью 150 Вт. Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ для обзорного спектра и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Размер анализируемой области составлял $300 \times 700 \text{ мкм}$. Предварительная калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенная ионным распылением поверхность металлов): $\text{Au}4f_{5/2}$ 83,96 эВ, $\text{Cu}2p_{3/2}$ 932,62 эВ, $\text{Ag}3d_{5/2}$ 368,21 эВ с точностью $\pm 0,05 \text{ эВ}$. Образцы в виде порошка закрепляли на непроводящей двухсторонней адгезионной ленте. При съемке спектров использовали интегрированную в спектрометр систему нейтрализации заряда. Энергетическую калибровку спектров для устранения эффекта зарядки проводили по линии $\text{P}2p_{3/2}$ -электронов, положение которой было принято равным 133,5 эВ, что является типичным для фосфатов. Вычитание фона неупругих потерь при анализе спектров проводили по методу Ширли. Концентрации элементов на поверхности образцов рассчитывали с использованием факторов элементной чувствительности из программного обеспечения спектрометра.

Изучение кислотных (электроноакцепторных) свойств поверхности проводили по адсорбции основания (пиридина) спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS», СФ-103 (Россия). Навески образцов массой $m = 10 \text{ мг}$ помещали в раствор пиридина в октане объемом $V = 5 \text{ мл}$ с известной исходной концентрацией $C_0 = 0,3 \text{ мкмоль/л}$ и регистрировали УФ-спектры поглощения после выдерживания ад-

сорбционных систем в течение 24 ч. Равновесную концентрацию вещества определяли по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} = \frac{(A_0 - A)l}{m\epsilon l},$$

где A_0 и A — поглощение раствора пиридина в максимуме поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ нм}$) до и после адсорбции, толщина кюветы $l = 1 \text{ см}$, экстинкция $\epsilon = 2 \cdot 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{г}$. Для определения прочности связи пиридина с поверхностью изучаемые системы после достижения адсорбционного равновесия нагревали при 60°C в течение 1 ч и снова определяли количество адсорбированного пиридина Γ_{60} .

Изучение реакций превращения изобутанола проводили в проточной каталитической установке в интервале температур $250\text{—}400^\circ \text{C}$ с хроматографическим анализом (газ-носитель гелий, детектор ДИП, колонка с Porapak Q). Катализатор массой $0,03 \text{ г}$ в виде тонкого слоя помещали на пористый стеклянный фильтр микрореактора для исключения диффузионных ограничений в процессе превращения спирта. Перед опытом изучаемый образец выдерживали в токе гелия при 410°C в течение 1 ч, охлаждали до 200°C , а затем барботажную смесь паров спирта и гелия подавали в реактор со скоростью $1,2 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$. Реакцию превращения изобутанола проводили в режиме нагрева и охлаждения катализатора в интервале температур от 200 до 400°C .

Результаты и обсуждение

По данным первичной обработки рентгенофазового анализа исследованных образцов определены параметры кристаллических решеток (табл. 1). Все синтезированные образцы имели ромбоэдрическую кристаллическую решетку, пространственная группа $R\text{-}3c$, тогда как у $\text{Co}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ она моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$ [15] и ее объем в 1,6 раз меньше, чем у цезийсодержащих образцов. Полученные данные параметров элементарной ячейки для синтезированного чистого соединения $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ хорошо согласуются с данными базы рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов ICDD PDF-2 № 00-034-196 для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($a = 8,581 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 24,965 \pm 0,001 \text{ \AA}$).

В табл. 1 представлены зависимости распределения параметров элементарной ячейки a , c и V от концентрации кобальта в исходных соединениях $\text{Cs}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25; 0,5$). При замещении иона цезия на кобальт в матрице $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и по мере увеличения его концентрации наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки. Для Cs-содержащих фосфатов параметры ячейки изменяются линейно в зависимости от

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25; 0,5$)

| Образец | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| $CsZr_2(PO_4)_3$ | $8,581 \pm 0,001$ | $24,973 \pm 0,005$ | $1592,3 \pm 0,4$ |
| $Cs_{0,7}Co_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ | $8,575 \pm 0,001$ | $24,958 \pm 0,003$ | $1589,3 \pm 0,3$ |
| $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ | $8,571 \pm 0,001$ | $24,948 \pm 0,005$ | $1587,2 \pm 0,5$ |
| $Co_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ [12] | 12,389 | 8,840 | 977,7 |

Таблица 2

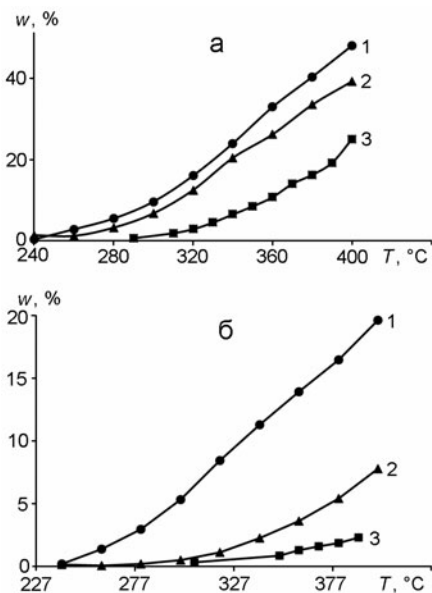
Содержание элементов в поверхностном слое (% ат.) кобальтсодержащих цирконий фосфатов $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$, рассчитанные по РФЭС-спектрам высокого разрешения

| Элемент | $Co_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ | | $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ | |
|---------|------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | Найдено | Рассчитано | Найдено | Рассчитано |
| Cs | 0 | 0 | 4,2 | 2,8 |
| Co | 7,4 | 2,9 | 5,4 | 1,4 |
| O | 69,2 | 68,6 | 67,1 | 67,6 |
| Zr | 10,7 | 11,4 | 12,1 | 11,3 |
| P | 12,7 | 17,1 | 11,2 | 16,9 |

содержания кобальта в образце, что подтверждает внедрение ионов Co в кристаллическую решетку $CsZr_2(PO_4)_3$ и соответствующий указанный состав. Полученные корреляции находятся в полном согласии с ионными радиусами Cs^+ и Co^{2+} ($r_{Cs} = 0,165 \pm 0,006$ нм; $r_{Co} = 0,090 \pm 0,003$ нм) [16] — при увеличении содержания иона-допанта с меньшим радиусом происходит уменьшение размеров ячейки.

Состав поверхностного слоя изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Выявлено, что поверхностный состав отличается от стехиометрического. Как видно из табл. 2, содержание ионов-компенсаторов на поверхности по сравнению со стехиометрией завышено в 2—3 раза. Соотношение P/Zr на двойном и тройном фосфате занижено, тогда как соотношение O/Zr занижено только для цезийсодержащего образца, что свидетельствует об избыточном содержании кислорода фосфатных групп на поверхности. Соотношение O/Co и O/Cs в значительной мере уменьшается для обоих образцов, что может быть связано с наличием на поверхности ионов-компенсаторов, не координированных с кислородом. Значение энергии связей всех элементов соответствует их зарядовому состоянию в формуле фосфата.

На всех изученных нами фосфатах протекали реакция дегидратации с образованием изобутена и реакция дегидрирования с образованием изобута-



Зависимость конверсии изобутанола от температуры в реакциях дегидратации (а) и дегидрирования (б) на $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ (1), $Cs_{0,7}Co_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ (2) и $Co_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ (3).

наля, что согласуется с данными, полученными нами на схожих системах [17]. В качестве побочных продуктов зарегистрированы вода и водород. Как видно из рисунка, активность тройных фосфатов в отношении дегидратации значительно выше, чем двойного кобальт-цирконий фосфата. Наибольшей активностью обладает образец с содержанием кобальта $x_{Co} = 0,25$, степень превращения спирта достигает 50 %. В отношении реакции дегидрирования активность образцов значительно ниже и степень превращения спирта в альдегид на тройных фосфатах увеличивается с ростом содержания кобальта в образце. Высокая активность тройных фосфатов по сравнению с двойными качественно согласуется с более низкими значениями экспериментальной энергии активации дегидратации и дегидрирования (табл. 3).

Отметим, что селективность исследуемых катализаторов изменяется в зависимости от состава фосфата: при переходе от двойного к тройным ко-

Таблица 3

Каталитическая активность в превращениях изобутанола и кислотность кобальтсодержащих цирконий фосфатов $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$

| Характеристика | $Cs_{0,7}Co_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ | $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ | $Co_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| $\sum w_{400}, \%$ | 39 | 47 | 27 |
| $S_{400}, \%$ | 83 | 71 | 93 |
| E_a олефин/альдегид, кДж/моль | 50/40 | 61/55 | 83/120 |
| $\Gamma_{25},$ ммоль/г | 0,325 | 0,340 | 0,185 |
| $\Gamma_{60},$ ммоль/г | 0,390 | 0,470 | 0,190 |
| $\alpha = (\Gamma_{60} - \Gamma_{25})/\Gamma_{25}, \%$ | 20 | 38 | 3 |

Примечание. $\sum w_{400}$ — суммарная конверсия изобутанола при 400 °С; S_{400} — селективность в отношении дегидратации при 400 °С; E_a — экспериментальная энергия активации соответствующих реакций; Γ_{25} и Γ_{60} — кислотность поверхности при 25 и 60 °С.

бальт-цезий фосфатам селективность в отношении дегидратации уменьшается, при этом для образца $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ во всем исследуемом интервале температур ее значения остаются постоянными.

Активность катализаторов в отношении дегидратации спиртов обусловлена кислотными свойствами их поверхности, которые определяются брэнстедовскими кислотными центрами (–ОН-группы) и координационно-ненасыщенными катионами, обладающими сильным поляризационным эффектом — льюисовскими кислотными центрами. В случае сложных фосфатов циркония со структурой NASICON кислотными центрами Брэнстеда являются ОН-группы, координированные с цирконием Zr–ОН (сильные БКЦ) и с фосфором P–ОН (слабые БКЦ), а центрами Льюиса — координационно-ненасыщенные ионы Zr^{4+} [18]. Авторами [19, 20] установлена корреляция кислотности поверхности сложных фосфатов, определяемая по термопрограммируемой десорбции аммиака, с их активностью в отношении дегидратации метанола, а в работах [21, 22] показана возможность определения числа кислотных (электроноакцепторных) центров по адсорбции пиридина спектрофотометрическим методом. В табл. 3 приведены значения количества адсорбированного пиридина на поверхности двойного и тройных фосфатов циркония при комнатной температуре Γ_{25} и после нагрева адсорбционных систем Γ_{60} .

Из табл. 3 видно, что общее число кислотных центров, титруемых пиридином, при комнатной температуре на двойном фосфате в 2 раза меньше, чем на тройных фосфатах. Это может быть связано с меньшей доступностью центров адсорбции пиридина вследствие меньшего размера кристаллографической ячейки двойного фосфата. При нагревании адсорбционных систем наблюдалась активированная ад-

сорбция, которую мы связываем с диффузией пиридина в каналы проводимости фосфата и их адсорбцией на ионах Co^{2+} . Доля активированной адсорбции α также минимальна для двойного фосфата и увеличивается в ряду $Co_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ — $Cs_{0,7}Co_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ — $Cs_{0,5}Co_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$.

При сопоставлении данных каталитических и адсорбционных опытов видно, что активность в отношении дегидратации коррелирует с общим числом кислотных центров поверхности, титруемых по адсорбции пиридина Γ_{25} , а активность в отношении дегидрирования — с долей активированной адсорбции α , т. е. с количеством ионов переходного металла в каналах проводимости фосфата.

Таким образом, установлено, что частичное замещение иона цезия на кобальт приводит к линейному уменьшению параметров кристаллической решетки, а полное — к изменению типа кристаллической решетки с резким уменьшением параметров ячейки. Определено, что основной реакцией превращения бутанола является реакция дегидратации. Тройные фосфаты продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с двойными. Показаны корреляции между выходом олефинов и суммарным числом кислотных центров поверхности.

Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием научного оборудования центра коллективного пользования физико-химических исследований РУДН. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии получены с использованием научного оборудования научно-исследовательского центра коллективного пользования химического факультета МГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности РУДН «5-100» сре-

ди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016—2020 гг.

Литература

1. Петьков В. И. // Успехи химии. — 2012. — **81**, № 7. — С. 606—637.
2. Петьков В. И., Дорохова Г. И., Орлова А. И. // Кристаллография. — 2001. — **46**. — С. 76.
3. Петьков В. И., Орлова А. И. // Неорган. материалы. — 2003. — **39**. — С. 1177.
4. Alamo J. // Solid State Ionics. — 1993. — **63—65**. — P. 547.
5. Петьков В. И., Орлова А. И., Егорькова О. В. // Журн. структур. химии. — 1996. — **37**. — С. 1104.
6. Садыков В. А., Павлова С. Н., Заболотная Г. В. // Кинетика и катализ. — 2001. — **42**, № 3. — С. 432.
7. Sadykov V. A., Pavlova S. N., Zabolotnaya G. V. // Kinet. Catal. — 2001. — **42**. — P. 390—396.
8. Pylinina A. I., Mikhalenko I. I. // Mendeleev Commun. — 2012. — **22**. — P. 150—151.
9. Dorofeeva N. V., Vodyankina O. V., Matontov G. V., Zaykovskii V. I. // Key Eng. Mater. — 2016. — **670**. — P. 224—231.
10. Пылинина А. И., Михаленко И. И., Ермилова М. М. и др. // Журн. физ. химии. — 2010. — **84**, № 3. — С. 465.
11. Пылинина А. И., Михаленко И. И. // Журн. физ. химии. — 2013. — **87**, № 3. — С. 391.
12. Пылинина А. И., Михаленко И. И. // Журн. физ. химии. — 2011. — **85**, № 12. — С. 2260.
13. Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. — М. : Наука : МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002.
14. Комплекс программ PDWin для рентгенодифракционных исследований. — СПб. : ОАО «Научно-производственное предприятие “Буревестник”», 2010.
15. Pet'kov V. I., Orlova A. I., Dorokhova G. I., Fedotova Ya. V. // Crystallogr. Rep. — 2000. — **45**, N 1. — P. 30—34.
16. Бугаенко Л. Т., Рябых С. М., Бугаенко А. Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2008. — **49**, № 6. — С. 363—371.
17. Данилова М. Н., Пылинина А. И., Касаткин Е. М. и др. // Кинетика и катализ. — 2015. — **56**, № 4. — С. 481—484.
18. Ziyad M., Rouimi M., Portefaix J.-L. // Appl. Catal. A. — 1999. — **183**, N 1. — P. 93—105.
19. Суханов М. В., Щелоков И. А., Ермилова М. М. и др. // Журн. прикл. химии. — 2008. — **81**, № 1. — С. 17—22.
20. Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J. // Catal. Commun. — 2005. — **6**. — P. 542—549.
21. Пылинина А. И., Михаленко И. И., Доброва Е. П., Ягодковская Т. В. // Журн. физ. химии. — 2005. — **79**, № 4. — С. 552—556.
22. До Май Тхюи, Михаленко И. И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2015. — **51**, № 6. — С. 577—581.

Поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.

В окончательном варианте 10 января 2017 г.

Дегідратація ізобутанолу на Cs-Co-вмісних каталізаторах типу NASICON

А. І. Пилиніна¹, М. Н. Чернишова¹, Н. Н. Лобанов¹, С. В. Савілов², Є. М. Касаткін¹

¹ Російський університет дружби народів

ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Російська Федерація. E-mail: pylinina@list.ru

² Московський державний університет ім. М. В. Ломоносова, хімічний факультет
Ленинські гори, 1, будинок 3, Москва 119234, Російська Федерація

Одержані золь-гель методом подвійні і потрійні кобальтвмісні фосфати $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$ ($x = 0,15; 0,25; 0,50$) зі структурою NASICON охарактеризовано з використанням методів РФА, БЕТ, РФЕС, УФ-спектроскопії. Встановлено, що основною реакцією перетворення бутанолу на одержаних фосфатах є реакція дегідратації. Потрійні фосфати характеризуються вищою каталітичною активністю в порівнянні з подвійними фосфатами, що обумовлено кореляцією між виходом олефінів і концентрацією кислотних центрів на поверхні.

Ключові слова: складні фосфати, ізобутилен, дегідратація, кислотність.

Dehydration of Isobutanol on Cs-Co-Containing Catalysts of NASICON Type

A. I. Pylinina¹, M. N. Chernyshova¹, N. N. Lobanov¹, S. V. Savilov², E. M. Kasatkin¹

¹ Peoples' Friendship University of Russia

Ul. Miklukho-Maklaya, 6, Moscow 117198, Russian Federation. E-mail: pylinina@list.ru

² Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department
Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow 119992, Russian Federation

The obtained double and triple cobalt-containing phosphates $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$ ($x = 0,15; 0,25; 0,50$) having NASICON structure were characterized using XRD, BET, XPS, UV-spectroscopy. It was established that dehydration is the main reaction of butanol transformation over phosphates obtained. Triple phosphates are characterized by higher catalytic activity than the double one due to correlation between olefin yield and concentration of acidic sites on the surface.

Key words: complex phosphates, isobutylene, dehydration, acidity.