

Кислотные свойства поверхности армированных алюминием алюмооксидных носителей, сформированных в поле СВЧ

П.А. МУРАДОВА, к.х.н., ст.н.с.

С.М. ЗУЛЬФУГАРОВА, к.х.н., ст.н.с.

Н.В. ШАКУНОВА, к.х.н., ст.н.с.

Ю.Н. ЛИТВИШКОВ, д.х.н., проф., чл.-корр. НАН Азербайджана, зав. лаб.

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана. E-mail: yuriyilit@rambler.ru

В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, д.т.н., проф., гл.н.с.

Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ, д.х.н., вед.н.с.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.29)

В работе приводятся результаты исследования кислотных свойств синтезированных в условиях воздействия поля СВЧ образцов Al_2O_3/Al носителя активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Выявлен равномерно-неоднородный характер распределения групп кислотных центров по силе связывания аммиака, чему соответствует логарифмическая изотерма адсорбции в границах соответствующих групп центров. Рассчитаны энергетические параметры десорбции аммиака с поверхности Al_2O_3/Al -носителей, сформированных в условиях традиционной термообработки (электронагревом) и термообработки в поле СВЧ, на основании чего поверхностные кислотные центры ранжированы как слабые, умеренные и сильные.

Полученные результаты могут быть использованы при построении количественных корреляций активности катализаторов, синтезируемых на основе Al_2O_3/Al -носителя с его кислотными свойствами.

Ключевые слова: кислотность, носитель, СВЧ, Al_2O_3/Al , носитель, ТПД.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят новые нетрадиционные способы активации поверхности адсорбентов и гетерогенных катализаторов, основанные на использовании различных источников электромагнитного излучения от микроволнового до рентгеновского диапазона частот [1–6].

Ряд уникальных эффектов, возникающих при термообработке твердофазных материалов, в частности носителей активной массы гетерогенных катализаторов в электромагнитном поле сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, способствует образованию более однородных по дисперсности,

текстурным характеристикам, а также кислотно-основным свойствам систем, в отличие от систем, сформированных в условиях традиционной термической обработки. [7].

Ранее в работах [8, 9] путем гидротермального воздействия на промышленные порошки алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим реакционным спеканием в поле СВЧ была показана возможность получения пористых армированных алюминием алюмооксидных носителей (Al_2O_3/Al), активно поглощающих микроволновое излучение, рекомендованных нами для синтеза катализаторов реакций, протекающих при стимулирующем влиянии СВЧ-излучения.

В данной работе приводятся результаты исследования кислотных свойств синтезированных нами в условиях воздействия поля СВЧ образцов Al_2O_3/Al носителя активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на двухдетекторной термодесорбционной установке, собранной на базе газового хроматографа марки ЛХМ-8МД. Общую поверхностную кислотность образцов оценивали в предположении об одноцентровой адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершилась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 400–420 °С.

Количество кислотных центров: N_i (единиц/м²), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков – T_{maxi} , рассчитывалось из значений площади под десорбционными кривыми по формуле

$$N_i = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot S(T_{maxi}) \cdot V}{22400 \cdot S_{уд} \cdot G \cdot \sum S(T_{maxi})}, \quad (1)$$

где: $6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $S(T_{maxi})$ – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм²; $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов носителя, м²/г; G – навеска, г; $\sum S(T_{maxi})$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, мм²; мл. Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как $V/22400$, где V – десорбированный объем аммиака (мл, НТД).

Стадия гидротермального синтеза предшественников $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ носителя на основе промышленных марок алюминиевого порошка (ГОСТ 6058-73) различного гранулометрического состава в присутствии гидрогеля свежесаженного гидроксида алюминия осуществлялась в герметизированном, обогреваемом электроспиральной печью автоклаве, выполненном из нержавеющей стали, марки 12X18H10T по методике, описанной в [10].

Приготовление образцов армированного алюмооксидного носителя завершалось на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л. Термообработка (спекание) образцов проводилась при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли как производить обычную термообработку образцов электронагреваемой спиралью, так и программированно варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева. Температура образцов измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения -50–600 °С.

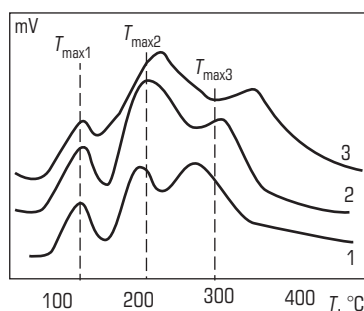
Обсуждение результатов

Установлено (рис. 1), что в ТПД спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, синтезированного как в условиях традиционной термообработки, так и при воздействии поля СВЧ, проявляются три десорбционных максимума, изменяющих положение на температурной координате в зависимости от условий эксперимента, °С: $T_{\text{max}1}$ (108–135); $T_{\text{max}2}$ (200–265); $T_{\text{max}3}$ (280–400). Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как слабокислотные, умеренные и сильнокислотные.

Из параметров спектров ТПД аммиака с поверхности синтезированных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя следует, что при одинаковой скорости линейного подъема температуры с увеличением времени и мощности СВЧ-излучения при их термической обработке максимумы пиков десорбции со всех групп кислотных центров сдвигаются в высокотемпературную область. Причем наибольшее значение относительного сдвига наблюдается для прочно связанных с сильнокислотными поверхностными центрами молекул аммиака.

Рис. 1

Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя сформированного в условиях традиционной термической обработки (1) и термообработки в поле СВЧ при мощности магнетрона 480 Вт, время выдержки 15 мин. (2) и 800 Вт, время выдержки 20 мин. Начальная температура адсорбции NH_3 65 °С, скорость программированного нагрева образцов, $\beta = 20$ °С/мин



Этот эффект может быть обусловлен удалением терминальных гидроксильных групп с поверхности носителя под действием СВЧ-излучения большей мощности и трансформацией в его матричной структуре бренстедовских (протонодонорных) кислотных центров в более сильные льюисовские центры.

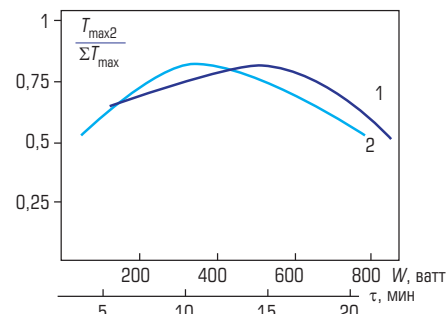
Примечательно, что отношение количества аммиака, десорбированного с центров умеренной кислотности, к общему количеству десорбированного аммиака экстремально зависит как от времени, так и от мощности воздействия микроволнового излучения (рис. 2).

Данное обстоятельство предоставляет возможность регулировать количественное соотношение кислотных центров на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, различающихся по силе путем варьирования параметров микроволнового излучения в процессе его формирования.

Так, например, максимальная поверхностная концентрация кислотных центров умеренной силы может быть достигнута в оптимальном для данной цели режиме микроволнового воздействия при термической обработке образцов – мощности магнетрона 480 Вт и времени 12 мин. При повышении времени воздействия и мощности микроволнового излучения на образцы носителя наблюдается увеличение относительного содержания на их поверхности сильных кислотных центров. Уменьшение же времени экспозиции образцов и мощности

Рис. 2

Зависимость отношения количества NH_3 десорбированного с центров умеренной кислотности к общему десорбированному количеству от мощности воздействия микроволнового излучения в процессе формирования образцов при времени выдержки 10 мин. (1) и времени экспозиции при мощности магнетрона 480 Вт (2)



излучения приводит к формированию поверхности с преобладающим содержанием центров слабой кислотности.

Из сопоставления термодесорбционных спектров аммиака с поверхности образцов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, синтезированных путем традиционной термообработки со спектрами десорбции NH_3 с поверхности носителей, полученных в условиях воздействия микроволнового излучения, можно прийти к выводу о более избирательном характере формирования кислотных центров определенной силы, реализуемом в последнем случае.

Выявленный линейный характер изменения величин $T_{\text{max}i}$ от начальной температуры адсорбции и количества адсорбированных молекул аммиака (рис. 3), свидетельствует о равномерно-неоднородном распределении групп кислотных центров по силе связывания аммиака, чему соответствует логарифмическая изотерма адсорбции в границах соответствующих групп центров.

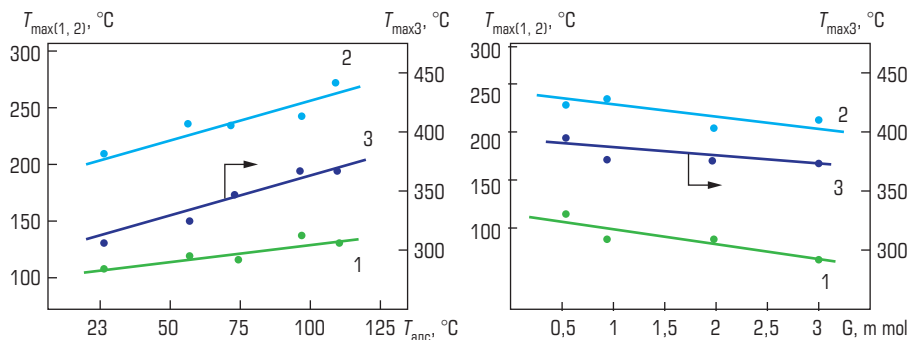
В этом случае существует возможность ранжирования количественной энергетической характеристики поверхностных кислотных центров по их силе в виде значений энергии активации десорбции E_d и частотного фактора ν , определяемых из соотношения [11]:

$$2\lg T_{\text{max}i} - \lg \beta = \frac{E_d}{4,575 \cdot T_{\text{max}i}} + \lg \frac{E_d}{\nu \cdot 1,986}, \quad (2)$$

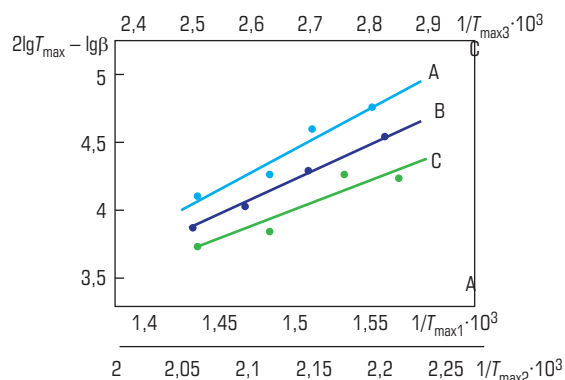
где $T_{\text{max}i}$ – значение температурного максимума на термодесорбционном

Рис. 3

Зависимость значений температурных максимумов термодесорбционных пиков аммиака с поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, сформированного в условиях термического воздействия СВЧ-излучения, от температуры (А) и количества адсорбированного NH_3 (В). Скорость линейного подъема температуры, $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$


Рис. 4

Результаты обработки параметров термодесорбционных спектров NH_3 в координатах $2\lg T_{\text{max}i} - \lg \beta - 1/T_{\text{max}i}$ при варьировании скорости программного нагрева образца (β) в диапазоне $5\text{--}50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Значения, представленные на кривых А, В и С, соотносятся с одноименными осями абсцисс


Таблица 1

Энергетические параметры десорбции аммиака с поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя

№ п/п	β , К/мин	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носитель, сформированный в условиях традиционной термообработки			$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носитель, сформированный в поле СВЧ		
		$T_{\text{max}1}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}2}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}3}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}1}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}2}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}3}$, $^\circ\text{C}$
1	5,0	108	193	285	98	186	320
2	10,0	115	212	324	107	207	346
3	25,0	127	242	368	123	233	368
4	50,0	135	265	392	129	262	382
E_d , кДж/моль	55,3	112,0	137,5	52,6	108,3	148,4	
$\lg v$	7,77	12,30	12,71	6,97	11,4	13,5	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьяпчук В.С. Термохимическое действие лазерного излучения // Успехи физических наук, 1982. (Сент.). Т. 138. Вып. 1. С. 45–95.
- Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76 (5). С. 435–452.
- Соловецкий Ю.И., Лунин В.В. Нетрадиционные способы приготовления и регенерации гетерогенных катализаторов // Хим. пром. 1997. № 6. С. 389–412.
- Кустов Л. М., Синев И. М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Ж. Ф. Х. 2010. Т. 84. № 10. С. 1835–1856.
- Clark D.E. Microwave processing of materials. Annu. Rev. Mater. Sci, 1996, v. 26, pp. 299–331.
- Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. О возможных причинах интенсификации реакции гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления м-ксилола микроволновым излучением // Нефтехимия, 2013. Т. 53. № 2. С. 1–5.
- Кашковский В.И. Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах // Катализ и нефтехимия, 2003. №11. С. 78–84

спектре; β – скорость программного нагрева образца катализатора $^\circ\text{C}/\text{мин}$; E_d – энергия активации десорбции с центров, соответствующих $T_{\text{max}i}$; v – частотный фактор представленного в координатах $2\lg T_{\text{max}i} - \lg \beta - 1/T_{\text{max}i}$. Значение энергии активации десорбции определяется по величине тангенса угла наклона прямых к оси абсцисс, а частотного фактора – по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, при экстраполяции прямых к нулевому значению $1/T_{\text{max}i}$.

Как вытекает из результатов вычисления энергетических параметров десорбции аммиака с поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителей, сформированных в условиях традиционной термообработки (электронагревом) и термообработки в поле СВЧ (табл. 1), адсорбционные центры, ранжированные как слабые и умеренные, характеризуются близкими значениями энергии активации десорбции.

Этот факт свидетельствует о равнозначности природы формирующихся кислотных центров данного типа независимо от способа термической обработки носителя.

Отличие же значений энергии активации десорбции аммиака с групп сильнокислотных центров, формирующихся на поверхности носителя в условиях традиционного и СВЧ нагрева, вероятно, связано, как было упомянуто выше, с преимущественным образованием во втором случае прочно связанных с льюисовскими кислотными центрами адсорбированных комплексов аммиака.

8. Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе: Материалы азербайджано-российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». – Баку. 2010. С. 30.
9. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого Al/Al_2O_3 -носителя катализатора, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона // Катализ в промышленности. № 1. 2012. С. 69–74.
10. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. и др. Влияние СВЧ-нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия // Химические проблемы. № 2. 2008. С. 241–243.
11. Якерсон В.И., Розанов В.В. В сб. Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. – М. Т. 3. 1974. С. 12–17.

ACIDIC SURFACE PROPERTIES OF ALUMINA-REINFORCED ALUMI-NUM CARRIERS GENERATED IN THE MICROWAVE

Muradova P.A., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher
 Zulfugarova S.M., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher
 Shakunova N.V., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher
 Litvishkov Yu.N., Dr.Sci. (Chem.), Prof., Corresponding Member NAS of Azerbaijan
 Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (29, ave. HuseynJavid, AZ 1143, Baku, Azerbaijan).
 E-mail: yuriylit@rambler.ru
 Talyshinskiy R.M., Dr.Sci. (Chem.), Leading Researcher
 Tretyakov V.F., Dr.Sci. (Tech.), Prof., Chief Researcher
 A.V. TopchievInstitutf Petrochemical Synthesis (TIPS RAS) (29, Leninskiyprosp., 119991, Moscow, Russia)

ABSTRACT

This paper presents results of acid properties study of the synthesized under the effect of the microwave field samples Al_2O_3/Al support active mass potential catalysts caused by the temperature-programmed desorption (TPD) with ammonia method. It identified uniformly heterogeneous nature of the distribution group of acid sites on the strength of binding of ammonia, which corresponds to a logarithmic adsorption isotherm within the boundaries on the respective groups of centers. Calculated energy resource parameters desorption of ammonia from the surface of Al_2O_3/Al -carriers formed in the conventional heat treatment conditions (electrical heating) and heat treatment in the microwave field, whereby the surface acid sites are ranked as «weak», «moderate» and «severe».

Keywords: acidity, temperature-programmed desorption, ammonia, electromagnetic radiation, microwave, Al_2O_3/Al .

REFERENCES

1. Vunkin F.V., Kirichenko N.A., Lukyapchuk V.S. Uspekhi fizicheskikh nauk. September, 1982, vol. 138, issue 1, pp. 45–95. (In Russ.)
2. Vanetsev A.S., Tretyakov Yu.D. Uspekhi khimii, 2007, vol. 76 (5), pp. 435–452. (In Russ.)
3. Solovetsky Yu.I., Lunin V.V. Khimicheskaya Promyslennost', 1997, no. 6, pp. 389–412. (In Russ.)
4. Kustov L.M., Sinev I.M.J. Ph. Chem., 2010, vol. 84, no. 10, pp. 1835–1856. (In Russ.)
5. Clark D.E. Microwave processing of materials. Annu. Rev. Mater. Sci, 1996, v. 26, pp. 299–331.
6. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Shakunova N.V., Zulfugarova S.M., Mardanova N.M., Nagdalieva Yu.R. Neftekhimiya, 2013, vol. 53, no. 2, p. 157. (In Russ.)
7. Kashkovskiy V.I. Kataliz i neftekhimiya, 2003, no. 11, pp. 78–84. (In Russ.)
8. Litvishkov Yu.N. SVCH-tehnologii v geterogenom katalize. Materialy Azerbaydzhan-Rossiyskogo Simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiyem «Kataliz v reshenii problem neftekhimii i neftepererabotki» [Microwave technologies in heterogeneous catalysis. Materials Azerbaijani-Russian symposium with international participation «Kataliz in solving the problems of petrochemical and oil refining»]. Baku, 2010, p. 30. (In Russ.)
9. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Efendiyev M.R., Guseynova E.M., Shakunova N.V., Muradova P.A. Kataliz v promyshlennosti, 2012, no. 1, pp. 69–74. (In Russ.)
10. Litvishkov Yu.N., Scheinin V.E., Maharramova Z.Yu., Shakunova N.V., Muradova P.A., Faradzhev G.M. Khimicheskiiye problemy, 2008, no. 2, pp. 241–243. (In Russ.)
11. Yakerson V.I., Rozanov V.V. Itogi nauki i tekhniki. Seriya Fizicheskaya khimiya. Kinetika. Moscow, 1974, vol. 3, pp. 12–17. (In Russ.)

