КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНОЛА НА СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ВАНАДАТАХ ЖЕЛЕЗА

Оганян С.Г., Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*Каталитическая активность перовскита $Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11-\delta}$ в дегидрировании спирта увеличивается с ростом содержания железа (*III*) и фазовыми превращениями α → β → γ. Наиболее активна высокопроводящая γ-фаза.*

Твердые электролиты (ТЭЛ) с каркасно-слоистой структурой представляют большой интерес для каталитической химии, поскольку спектр таких материалов можно расширить за счет варьирования состава путем замещения катионов базового вещества на активные ионы-допанты. Сложные перовскиты на основе ванадата висмута $\mathbf{Bi_4V_2O_{11-\delta}}$ относятся к классу ТЭЛ с кислородно-ионным характером проводимости [1]. Известно, что замещение ионов ванадия оказывает влияние на структурный тип перовскита и формирование структурных дефектов, ответственных за мобильность кислорода в кристаллической решетке, что отражается на их транспортных свойствах [2,3]. В литературе практически отсутствуют данные об их каталитической активности. В работах [4,5] было установлено, что активность $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-\delta}$ (BI**CU**VOX) и $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$(BI**CU**VOX) в каталитическом разложении изо-бутанола зависит от присутствия замещающих ванадий ионов меди и циркония, а наиболее активная – высокопроводящая фаза. Настоящая работа является продолжением исследований, в которой определяется влияние количества и заряда вводимого иона в BIMEVOX-катализаторах с ME = Cu^{+2}, Fe^{+3}, Zr^{+4}.

Цель работы – изучить каталитические свойства в превращениях изо-бутанола перовскитов BIFEVOX различной модификации.

Керамические твердые растворы $Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11-\delta}$, где x_{Fe} = 0,00 (1), 0,04 (2), 0,10 (3), 0,15 (4) были получены методом твердофазного синтеза и детально охарактеризованы [6]. Исходные вещества, оксиды висмута (III), ванадия (V) и железа (III) квалификации “х.ч.”, предварительно прокаливали при температуре 870 K в течение 2 ч, затем таблетированную шихту отжигали 32 часа в три стадии при 890, 970 и 1090 K с промежуточными перетираниями. Методом рентгенофазового анализа (РФА) были определены фазовый состав и параметры кристаллической структуры. Однофазные образцы были получены для всей линейки BIFEVOX: образец 1 представлял моноклинную модификацию (α-фазу), 2 – ромбическую (β-фазу), 3 – тетрагональную (γ-фазу). Идентичность кристаллических структур различных модификаций была подтверждена методом ИК-спектроскопии. Каталитические превращения изо-бутанола изучали в интервале температур 250–400^{0}C на установке проточного типа с хроматографическим анализом (газ-носитель –гелий, детектор –ДИП, колонка с Porapak Q). Катализатор массой 0,03 г в виде тонкого слоя помещался на пористый стеклянный фильтр микрореактора. Перед опытом его выдерживали в токе гелия при 410^{0}C в течение 1 ч, затем барботажную смесь паров спирта и гелия подавали в реактор со скоростью 1,2 л·ч$^{-1}$. В этих условиях глубина превращения спирта не превышала 30%, что позволяло рассчитывать энергию активации реакции. После достижения при каждой температуре стационарной активности катализатора температуру в реакторе повышали. Методом РФЭС (спектрометр XSAM-800) был проведен элементный анализ поверхности $Bi_4V_{1,7}Fe_{0,3}O_{11-\delta}$ до и после катализа. Брутто-состав BIFEVOX анализировали на рентгеновском флуоресцентном спектрометре Clever C-31.

Дегидрирование спирта является основной реакцией с селективностью по изо-бутаналю не ниже 74% при 400^{0}C. Как и в случае BICUVOX и BIZRVOX, общая конверсия спирта W_Σ,% и выход продуктов увеличиваются с ростом содержания иона-заместителя, а наиболее активна γ-фаза (рис.1а, табл.1).

Таблица 1

Характеристики каталитической активности $Bi_4V_{1,7}Fe_{0,3}O_{11-x}$

Реакции изо-бутанола					1. Дегидрирование		2. Дегидратация		Δ
№ образца **и фаза**		Fe_x	400 ^{0}C		$E_{a,1}$ *кДж/моль*	lnN_0	$E_{a,2}$ *кДж/моль*	lnN_0	
			W_Σ, %	$S_{\Sigma=0}$, %					
1	*α*	0,0	7	90	74	–	37	–	–
2		0,04	15	*74*	19	–	70	–	+ 51
3	*β*	0,10	21	*76*	32	–	99	–	+ 67
4	*γ*	0,15	30	*78*	45	–	116	+ 7,3	+ 77

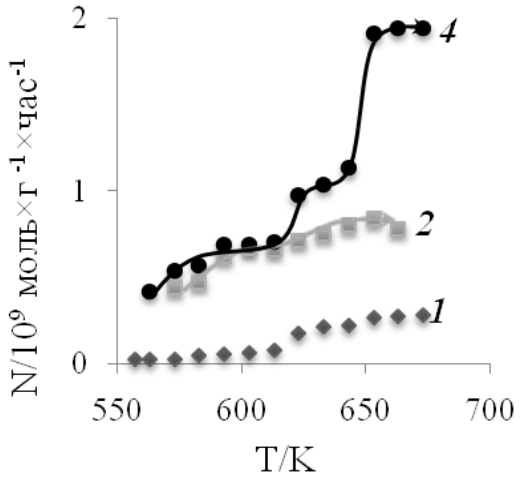

Рис. 1а

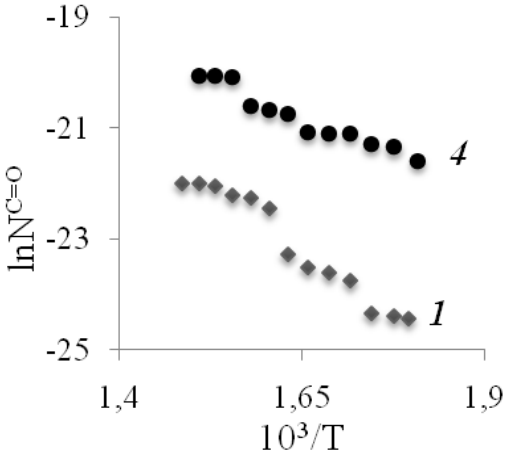

Рис.1б

Рис. 1. а) *Температурные зависимости образования изо-бутаналя на катализаторах $Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11-\delta}$ с x = 0,00 (1), 0,04 (2), 0,15 (4); б) Аррениусовские зависимости для x = 0,00 (1) и 0,15 (4).*

Для BICUVOX и BIZRVOX наблюдались ступенчатые температурные зависимости выхода продуктов превращения изо-бутанола [3,4], что было объяснено изменением с ростом температуры проводящих свойств ТЭЛ –снижением энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ при переходах $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$.[14] Для BIFEVOX также были получены обратная зависимость $E_{a,\sigma}$–x_{Fe} (рис.2) и характерные скачки каталитической активности (рис.1б). Линейный характер влияния x_{Fe} на значения $E_{a,\sigma}$ и $E_{a,1}$, $E_{a,2}$ подтверждает взаимосвязь структурных, кислородопроводящих и каталитических свойств перовскита.

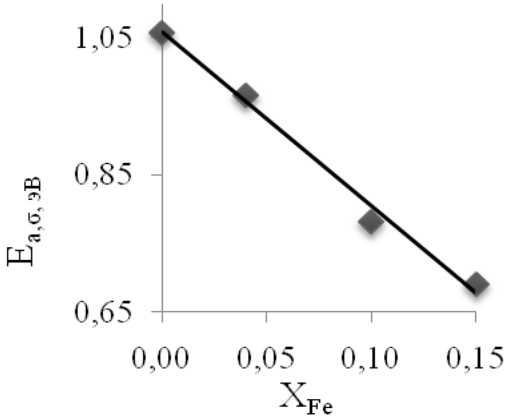

Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости BIFEVOX от содержания железа, построенная по экспериментальным данным работы [10]

Значения кажущейся энергии активации и логарифма предфактора реакций образования альдегида и олефина линейно увеличиваются с ростом содержания Fe^{3+} (рис.3), следовательно, железо входит в состав каталитически активного центра, где ион железа может быть координирован через кислород с ионом ванадия Fe–O–V. Увеличение E_a реакций разложения спирта указывает на уменьшение теплоты адсорбции Q изо-бутанола в ряду образцов 2 >3> 4, если принять во внимание соотношение Бренстеда-Поляни-Семёнова $E_a = E_a^0 - \alpha Q$ [7]. Разность $\Delta E_a = const - (\alpha `Q_2 - \alpha ``Q_1)$ с точностью до $const = E^0_{a,2} - E^0_{a,1}$ определяется значениями теплоты адсорбции спирта на центрах дегидратации и дегидрирования с долями $\alpha `$ и $\alpha ``$. Значение Δ линейно увеличивается с x_{Fe}. Прочность связи субстрата с катализатором зависит от состояния иона железа в Fe–O–V. Увеличение x в $Bi_4V_{2-2x}M_{2x}O_{11-\delta}$ приводит к уменьшению координационного числа ионов в подрешетке ванадия (+5) с повышением кислородного дефицита [8]. Реакцию дегидрирования спирта лимитируют стадии восстановления и реокисления каталитически активного иона-допанта с изменением степени окисления, как железа, так и ванадия, например, Fe^{+2}–O–$V^{+5} \leftrightarrow Fe^{+3}$–O–$V^{+4}$. Координационно-ненасыщенный центр –O–V в $Bi_4V_2O_{11-\delta}$ обладает существенно меньшей активностью, энергия активации реакции дегидрирования имеет наибольшее значение, которое не ложится на прямую E_a–x. Отметим, что зависимости энергии активации реакции от содержания вводимого иона у BIFEVOX и BICU(ZR)VOX разнонаправленные.

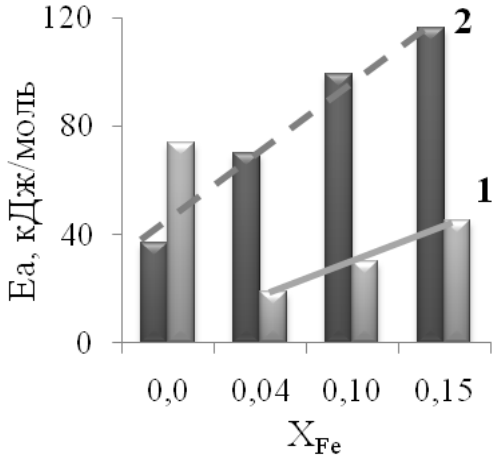

Рис. 3. Влияние содержания железа на экспериментальную энергию активации реакций дегидрирования (1) и дегидратации (2) спирта

Заявленные концентрации металлов в $\mathbf{Bi_4V_{1,70}Fe_{0,30}O_{11-\delta}}$ были подтверждены данными рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФС) – полученный состав соответствует брутто-формуле $\mathbf{Bi_{3,9}V_{1,98}Fe_{0,40}O_{11-\delta}}$. Учитывая возможность изменения элементного состава поверхности катализатора и зарядов элементов был использован метод РФЭС. В анализируемом слое толщиной не более 4 нм поверхность обогащена кислородом и висмутом по сравнению со стехиометрическими отношениями элементов в $Bi_4V_2O_{11-\delta}$. Атомное отношение висмута и ванадия

на поверхности $(Bi/V)_{surf}$ = 5, т.е. завышено в 2,5 раза по сравнению с $(Bi/V)_{стехио}$= 2. После катализа содержание ванадия на поверхности не изменяется, а висмута уменьшается (отношение $(Bi/V)_{surf}$ = до 3,4). Значение $E_{свBi4f}$ = 158,6 соответствует степени окисления висмута +3, а $E_{свV2p}$ = 516,6 исходного образца –степени окисления ванадия +5 (рис.4). После катализа наличие дуплета с энергиями 516,4 и 516,0 эВ указывает на уменьшение заряда ванадия и присутствие формы V^{+4}. Так, значение $E_{св.}$= 516 эВ имеет VO_2 [9]. Плечо в области 515 эВ можно отнести к V^{+3}.

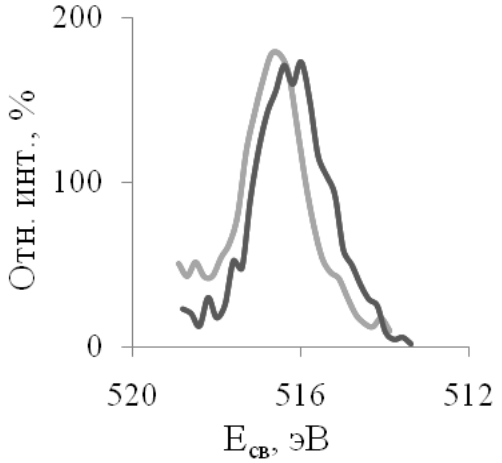

Рис. 4. РФЭ-спектры ванадия до (светлый) и после катализа (темный тон).

Таким образом, железосодержащие ванадаты висмута показали те же закономерности, что BICUVOX и BIZRVOX –высокую активность тетрагональной фазы в каталитических превращениях изо-бутанола и чувствительность реакций к изменению проводящих свойств перовскита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31168 и государственного контракта №10010р/14255 («У.М.Н.И.К.»).

Список литературы

1. Zainullina V.M., Zhukovskii V.M., Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V. Zh. Neorg. Khim., 2007, 52, 265 (Russ. J. Inorganic Chem. 2007, 52, 225)
2. H. Provendier, C. Petit, A.C. Roger, Kiennemann. Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, 118, 285.
3. B.S. Liu, L. Z. Gao, C. T. Au. Appl. Catal., 2002, 235, 193.
4. E.I. Povarova, A. I. Pylinina, I. I. Mikhalenko. Zh. Fiz. Khim., 2013, 87, 4, p.560-564.
5. E.I. Povarova, A.I. Pylinina, I.I. Mikhalenko. Sviridov readings. Iss. 8. Minsk. 2012. P. 131.
6. E.A. Fortalnova, V. V. Murasheva, M. G. Safronenko, N. U. Venskovskii, G. M. Kaleva, E. D. Politova. Zh. Fiz. Khim., 2008, 82, 1829 (Russ. J. Phys. Chem. A., 2008, 82, 1633)
7. O.V. Krylov. Geterogennii kataliz (Heterogeneous Catalysis), ICC «Akademkniga», Moscow, 2004, p.51 (in Russia).
8. O. Joubert, M. Ganae, R. Vannoer, N. Mairess. Solid State Ionics., 1996, 83, 109.
9. V.L. Volkov, G. S. Zakharova, N. V. Basement, M. V. Kuznetsov. Zh. Neorg. Khim., 2008, 53, 924 (Russ. J. Inorganic Chem. 2008, 53, 854).
10. V.V. Murasheva. Candidate's dissertation, Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 2012, p. 128, tabl. 3.16 (in Russia).

РАДОН В ЖИЛЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ БАЙ-ТАЙГИНСКОГО РАЙОНА

Ондар А.А.

ФГБУ ВПО «Тувинский Государственный университет», Кызыл, Россия

Целью данного исследования явилось исследование содержания радона-222 в жилых помещениях Бай-Тайгинского района Тувы. Инструментальную основу мониторинговых наблюдений составил прибор РРА-01М-03, который в автоматическом режиме с периодичностью 65 мин закачивал воздух, производил замеры. Радиометр РРА-01М-03 обладает [1]: а) возможностью измерения объемной активности радона, температуры, давления и влажности окружающей среды, а также полной автоматизацией процессов отбора, измерения проб и обработки результатов; б) возможностью хранения комплексных результатов (номер измерения, номер серии, дата и время измерения, температура, влажность, давление, абсолютные значения объемной активности радона с погрешностью) в ОЗУ радиометра; в) возможностью просмотра данных из памяти радиометра на матричном дисплее в процессе измерения. В ходе исследования в 2013 году обследованы населенные пункты: Шуй (18 измерений: максимальная объемная активность -72+24 Бк/м^3); Бай-Тал (19 измерений: максимальная объемная активность -264+58 Бк/м^3); Тээли (110 измерений: максимальная объемная активность -237+49 Бк/м^3); Хемчик (137 измерений: максимальная объемная активность -104+28Бк/м^3). Обследуемые помещения, жилые дома, представляют собой сооружения разного типа, отличающиеся между собой, в частности, использованием различных видов строительных материалов. Какой-либо зависимости содержания радона-222 в помещениях от типа стройматериалов не выявлено.

Выводы:

1. Обследованы уровни накопления радона-222 в помещениях жилых помещений населенных пунктов Бай-Тайгинского района.
2. Максимальная объемная активность радона (264+58 Бк/м^3) установлена в помещении частного дома в поселке Бай-Тал.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-05-98021 р_сибирь_а.

Список литературы

1. Кендиван О.Д-С., Ховалыг А.А. Процессы накопления радона-222 в помещениях, расположенных в сейсмоактивных зонах Тувы (на примере Монгун-Тайги) //Фундаментальные исследования. 2013, № 11 (часть 7). С. 1344-1346.

DEVELOPING THE MODULE OF AUTOMATIC CHROMATOGRAPHY ANALYSIS DATA SYSTEMATIZATION FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF TRADE GASOLINES BLENDING PROCESS

Sakhnevitch B.V., Kirgina M.V., Chekancev M.V., Ivanchina E.D.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

In a modern competitive economy conditions, every refinery set as a main goal the providing of domestic and foreign market with high-quality gasolines and in the same time reducing costs for their production. So the much attention is paid to the blending process, as a process of production of high-quality gasolines by blending of straight-run oil fractions with secondary refining processes components and special additives. During this process, the qualitative and quantitative characteristics of gasoline are determined.

The blending process is extremely difficult for optimization, due to factors [1]:

– The large number of components;

– Deviations from additivity of physical and chemical properties of the mixtures components;

– Difficulties of developing mathematical models which adequately describe the process in wide range of components properties variations.

– Permanent changes of the raw materials composition.