

Ниобиевая кислота – новый гетерогенный катализатор для процессов нефтехимического и органического синтеза

Ф.А.Чернышкова

Научно-производственное объединение «Леннефтехим»

193148 Санкт-Петербург, Железнодорожный проезд, 40, факс (812) 568 – 1498

Рассмотрены вопросы, связанные с применением соединений ниобия в катализе. Ниобиевая кислота $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержит значительное количество воды, однако ее поверхность обладает высокой кислотностью, эквивалентной кислотности 70%-ной серной кислоты. Эта необычная твердая кислота проявляет не только высокую активность и селективность, но и большую стабильность в качестве катализатора в реакциях, где присутствует или выделяется вода (конденсация, гидратация, дегидратация, этерификация). Возможно ее использование и как катализатора других реакций. Рассмотрены строение и свойства поверхности ниобиевой кислоты.

Библиография – 54 ссылки.

Оглавление

I. Введение	788
II. Строение и свойства поверхности ниобиевой кислоты	789
III. Использование ниобиевой кислоты в качестве катализатора	790
IV. Использование оксида ниобия в качестве носителя и промотора	793
V. Другие соединения ниобия, применяемые в катализе	793

I. Введение

В настоящее время приоритетное значение приобретают технологии, позволяющие выпускать продукцию, которая соответствует мировым стандартам, с высокой производительностью и без загрязнения окружающей среды. В этой связи применение ниобиевой кислоты – так обычно называют гидратированный пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – в качестве твердого кислотного катализатора для ряда процессов, несомненно, может представлять практический интерес. Наиболее важным свойством ниобиевой кислоты является то, что после прокаливании при 100–300°C ее поверхность приобретает высокую кислотность, хотя на ней имеется значительное количество воды.¹ Активность ниобиевой кислоты проявляется уже при низкой температуре (100–120°C) даже в присутствии водяного пара. Оксиды других металлов не обладают подобными свойствами: известно, что их кислотность утрачивается или падает вследствие адсорбции воды. Особенно эффективным является использование ниобиевой кислоты в качестве катализатора в реакциях с участием или отщеплением воды – этерификации, гидратации, дегидратации, реакции Принса, гидролиза и других. В этих реакциях ниобиевая кислота проявляет высокую активность, селективность и стабильность.^{1–3} Даже в присутствии компонентов, обладающих восстановительной способностью, кислотность ниобиевой кислоты не снижается, так как оксид Nb_2O_5 стабилен.

До недавнего времени ниобиевые катализаторы не привлекали к себе особого внимания несмотря на то, что катализаторы на основе молибдена и ванадия – соседей ниобия по периодической системе – широко применяются в промышленности. Однако в последние примерно 5 лет отношение к катализаторам на основе ниобия, и особенно к ниобиевой кислоте, существенно изменилось.^{1–3} В Японии ниобиевую кислоту начинают использовать в качестве промышленного катализатора реакций конденсации, дегидратации, гидратации и этерификации.²

Как известно, в промышленных процессах в качестве кислотных катализаторов часто применяют H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF, сульфокатиониты. При этом возникает ряд проблем, связанных с коррозией оборудования, недостаточно высокой селективностью процессов, наличием большого количества отходов, утилизацией отработанных катализаторов, их токсичностью. Использование ниобиевой кислоты в ряде случаев могло бы способствовать решению этих проблем. Интерес для катализа представляет не только гидратированный оксид ниобия – ниобиевая кислота, но и все композиционные системы на основе оксида ниобия. Существуют перспективы их использования в качестве как катализаторов, так и носителей.

Запасы ниобия в мире (без стран СНГ) составляют примерно 28000 т, что несколько превышает запасы таких элементов, как Mo, W, Co.⁵ Согласно данным о состоянии мирового рынка и потреблении ниобия,⁶ в 1987 г. производство ниобия составило 14900 т, из которых 85% произведено фирмой «СВММ» (Бразилия). По тем же данным, 87% ниобия расходуется в качестве добавки к стали, 10% – на получение никель-ниобиевых сплавов, остальное – на производство оптических стекол, диэлектрических материалов, сверхпроводников. Согласно прогнозу,⁵ мировое производство ниобия будет возрастать на 8–10% в год.

В нашей стране также осуществляется добыча ниобия.⁵ Значительное количество ниобия содержится в отвалах воль-

Ф.А.Чернышкова. Кандидат химических наук, научный сотрудник НПО «Леннефтехим». Исследования в области разработки новых катализаторов на основе гетерополиоксидов для процессов нефтехимии.

Дата поступления 11 марта 1993 г.

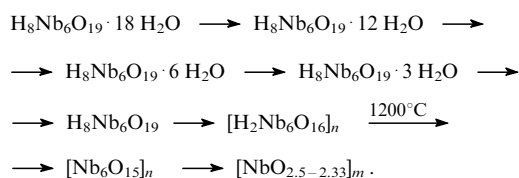
фрамовой руды на перерабатывающих предприятиях (как известно, ниобий является спутником вольфрама). Предложена малоотходная технология извлечения концентрата ниобия и тантала из таких отвалов.⁷ Профессиональные отравления ниобием не описаны.⁸

Основные результаты по использованию ниобиевой кислоты и других материалов на основе ниобия в катализе изложены в обзорах^{1–3} и материалах международного симпозиума по катализу ниобиевыми материалами.⁴

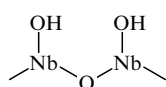
Цель настоящего обзора – обобщение последних достижений в области катализа ниобиевой кислотой и другими соединениями на основе ниобия, а также привлечение внимания исследователей к этой новой и перспективной с практической точки зрения проблеме. В основном рассмотрены данные, опубликованные за последние 5 лет, ссылки на более ранние исследования можно найти в статьях^{1–3}.

II. Строение и свойства поверхности ниобиевой кислоты

Гидратированный пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белый полимерный аморфный материал. Его состав является переменным из-за непостоянства содержания воды,⁹ которое колеблется в зависимости от способа приготовления и сушки. Природа и строение ниобиевой кислоты и продуктов ее термического разложения рассмотрены в публикациях^{9–11}. Установлено,⁹ что гидратированный пентаоксид ниобия представляет собой ниобиевую изополикислоту состава $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$. При нагревании гидратированная изополикислота отщепляет воду, образуя стехиометрические гидраты, а выше 1200°C теряет и некоторое количество кислорода с образованием кислороддефицитных нестехиометрических оксидов ниобия:¹⁰



Аморфная модификация, называемая γ -ниобиевой изополикислотой, существует до 435°C. При дальнейшем нагревании она переходит в низкотемпературное, а при 830°C – в высокотемпературное кристаллическое состояние (α - Nb_2O_5). Пространственная структура $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, которую мы в дальнейшем, согласно принятой традиции, будем называть ниобиевой кислотой, представлена на рис. 1. В этой структуре восемь протонов находятся над треугольными гранями октаэдра, образуемого шестью атомами ниобия. Среди атомов кислорода выделяют 12 мостиковых атомов, 6 концевых и один центральный. Каждый атом водорода оказывается координированным тремя мостиковыми атомами кислорода, тремя концевыми и одним центральным кислородным атомом. Протоны в ниобиевой кислоте входят в состав гидроксильных групп, соединенных с атомами ниобия. Расстояние Н...Н достаточно велико, более 4 Å. Исследо-



вания электропроводности и ИК-спектров дали основания предположить возможность миграции протонов в матрице ниобиевой кислоты.⁹ Молекулы воды связаны с $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ через периферийные атомы кислорода водородной связью.¹⁰ Лишь 1.2% протонов в $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ могут замещаться ионами натрия в медленном процессе обмена.⁹

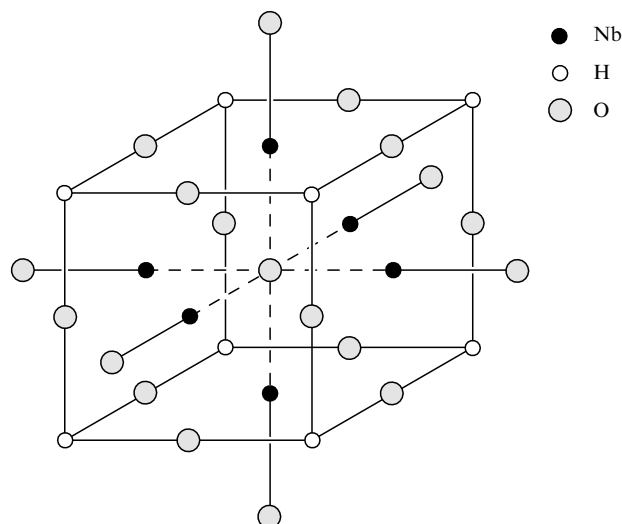


Рис. 1. Строение $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$

При нагревании $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на дериватограмме наблюдаются¹² два эндотермических пика при 90 и 190°C. Потеря массы при этих температурах связана с процессом дегидратации гелеобразной ниобиевой кислоты и переходом ее в аморфное состояние. При этом поверхность ниобиевой кислоты приобретает сильные кислотные свойства ($H_0 \leq -5.6$), соответствующие кислотности 70%-ной серной кислоты. Сильные кислотные центры возникают даже после мягкой термообработки ниобиевой кислоты при 100°C, остающаяся вода при этом может покрывать всю поверхность катализатора. Обычно кислотность оксидов металлов утрачивается или снижается в результате адсорбции воды. Например, на поверхности систем $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ сильные кислотные центры появляются лишь после термообработки при $\sim 500^\circ\text{C}$, одновременно с удалением с поверхности воды. Дегидратация $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ заканчивается при 300°C, дальнейшее нагревание от 300 до 700°C не сопровождается изменением массы образца. После прокаливания при 500°C ниобиевая кислота становится практически неактивной и не проявляет каких-либо кислотных свойств.^{1,12} Это происходит вследствие фазового перехода аморфной $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическую фазу.¹

Согласно работе¹, удельная поверхность ниобиевой кислоты после вакуумирования при 100, 300 и 500°C составляет соответственно 164, 126 и 42 м²/г. Количество ОН-групп на поверхности ниобиевой кислоты зависит от температуры термообработки:^{1,12}

$T, ^\circ\text{C}$	120	200	300	400
$[\text{OH}], \text{ммоль/г}$	1.0	0.8	0.7	0.55

О кислотных свойствах ниобиевой кислоты, изученных с помощью титрования *n*-бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета, можно судить по рис. 2. Наибольшее количество сильных кислотных центров ($H_0 = -5.6$) имеется в ниобиевой кислоте после ее термообработки при 120–300°C.

Как показывает анализ ИК-спектров пиридина, адсорбированного на ниобиевой кислоте, интенсивность полосы поглощения (п.п.), отвечающей кислоте Бренстеда, является наибольшей при температуре предварительной обработки образца 100°C (рис. 3,а). Она снижается по мере увеличения температуры прокаливания.¹² В то же время интенсивность спектральной полосы, отвечающей кислоте Льюиса, достигает максимума при температуре предварительной обработки 300°C (рис. 3,б).

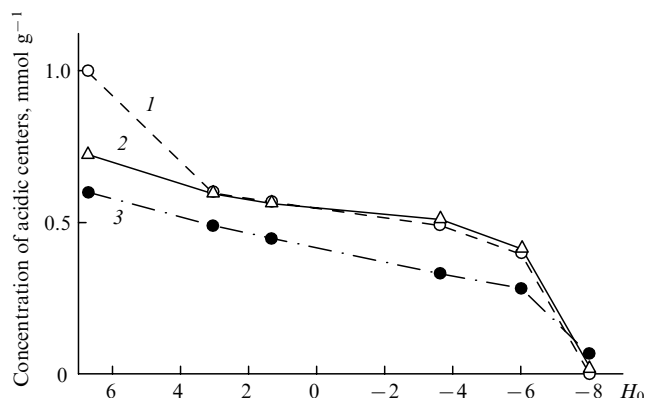


Рис. 2. Распределение кислотных центров ниобиевой кислоты по их силе в зависимости от температуры прокаливания, °C: 1 – 120, 2 – 200, 3 – 300 (см.¹)

Изучение ИК-спектров адсорбированного CO₂ показало, что ниобиевая кислота обладает лишь очень слабыми основными свойствами.¹²

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сравнить свойства поверхностей различных оксидов.²

В отношении плотности OH-групп ниобиевая кислота не отличается от других оксидов, однако удельная поверхность ее меньше.

Образование центров высокой кислотности на поверхности ниобиевой кислоты нельзя объяснить только ее структурой. Выяснение этой проблемы могло бы способствовать разработке новых типов твердых кислотных материалов.¹

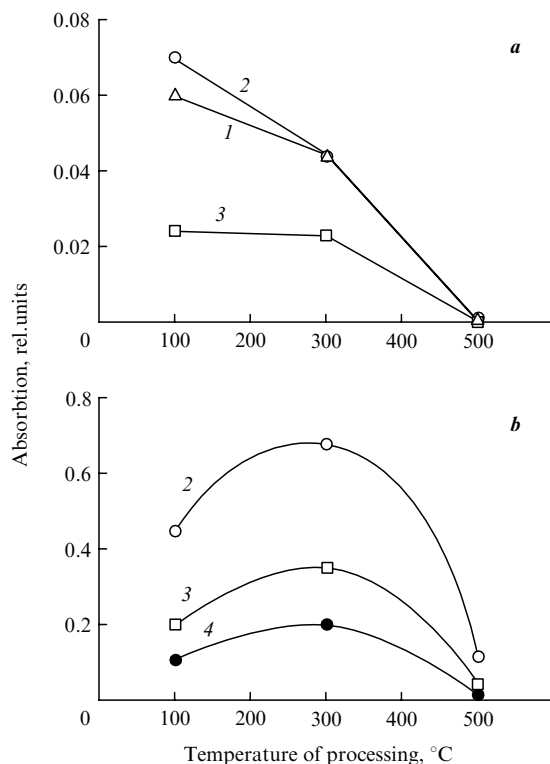
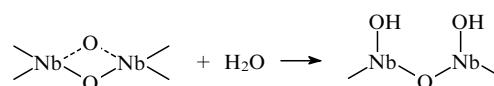


Рис. 3. Изменение бренстедовской (а) и льюисовской (б) кислотности ниобиевой кислоты в зависимости от температуры предварительной обработки при условии вакуумирования образца после адсорбции пиридина при комнатной температуре (1), 100 (2), 200 (3) и 300°С (4)

Таблица 1. Свойства поверхностей различных оксидов, обработанных водяным паром при 300°С в течение 3 ч

Оксид	Удельная поверхность, м ² /г	Количество OH-групп на поверхности, ммоль/г	Число OH-групп на 100 Å ²
Nb ₂ O ₅	124	0.84	4.2
Al ₂ O ₃	218	2.29	6.3
TiO ₂	177	1.14	3.9
ZrO ₂	234	1.43	3.7

Интересно, что кислотность ниобиевой кислоты, вакуумированной при 300 и 400°С, после обработки ее водяным паром в течение 3 ч и последующего вакуумирования при 100°С практически возвращается к исходному значению, а количество OH-групп на поверхности увеличивается.^{1,2} Этот факт объясняют тем, что при нагреве до 400°С процесс удаления OH-групп почти завершается и кислота переходит в нестабильное состояние, при котором кристаллизация еще не начинается. В этом состоянии возможна гидратация водяным паром²



Даже в присутствии компонентов, обладающих восстановительной способностью, кислотность ниобиевой кислоты не снижается,¹ так как оксид Nb₂O₅ стабилен и с трудом восстанавливается, в противоположность родственным ему оксидам V₂O₅ и MoO₃. Пентаоксид ниобия восстанавливается водородом лишь при 800–1350°С.

Как известно, в ниобиевой кислоте имеются примеси Fe, Cl, Na и K. При уменьшении их количества до нескольких миллионных долей у ниобиевой кислоты обнаруживаются очень сильные кислотные центры ($H_0 \leq -8.2$), которые сохраняются и в присутствии водяного пара.² Это явление представляет интерес с практической точки зрения.

Обнаружено также,¹³ что при промотировании 1 М фосфорной кислотой кристаллизация ниобиевой кислоты начинается при 570°С, а не при 435°С, как в отсутствие промотора. При этом также увеличивается количество сильных кислотных центров ($H_0 \leq -5.6$).

Одновременно увеличиваются удельная поверхность и, как следствие, каталитическая активность. Этот эффект объясняют образованием на поверхности ниобиевой кислоты аморфного слоя фосфата ниобия.

Ниобиевая кислота образуется в качестве промежуточного продукта при синтезе ниобия и его соединений. Очень чистую ниобиевую кислоту получают при гидролизе легкодоступного и дешевого хлорида NbCl₅.² Более подробно различные способы получения ниобиевой кислоты и катализаторов на ее основе описаны в обзоре².

III. Использование ниобиевой кислоты в качестве катализатора

Ниобиевая кислота, предварительно нагретая в вакууме до 200–220°С, проявляет высокую активность в реакции гидратации этилена в этанол.^{1, 14} При 200–220°С в стационарном состоянии она в 2–3 раза активнее твердой фосфорной кислоты, широко применяемой в промышленности в качестве катализатора. Селективность превращения этилена в этанол превышает 97%, побочным продуктом является ацетальдегид. Для проведения реакции была использована ниобиевая кислота (Nb₂O₅ · nH₂O, чистота 99.8%), выпускаемая фирмой «СВММ», после промывки ее дистиллированной водой, сушки при 100°С и последующего

вакуумирования при различных температурах в течение 2 ч. Реакцию проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлениях этилена 48 и водяного пара 7.3 кПа. Применяли рецикл непревращенного этилена. Активность ниобиевой кислоты постепенно нарастала в течение процесса и достигала постоянного значения через 6 ч, дезактивации катализатора не наблюдалось. Лучшие результаты были получены при 200–220°C, при 180°C активность ниобиевой кислоты была ниже. Авторы работы¹⁴ сделали вывод, что ниобиевая кислота пригодна для промышленного процесса гидратации этилена в этанол. Ниобиевая кислота проявляет активность также при гидратации изобутена и пропилена.²

Твердый кислотный катализатор для процессов гидратации этилена в этанол и конверсии метанола в диметиловый эфир был получен в результате обработки ниобиевой кислоты фосфорной кислотой.^{15,16} Ниобиевую кислоту выдерживали без перемешивания в 0.5 М растворе H_3PO_4 , затем сушили на воздухе. Такая обработка делала ее более термостабильной: кристаллизация наступала при ~600°C (вместо 435°C), увеличивалась удельная поверхность и концентрация сильных кислотных центров с $H_0 \leq -5.6$. Катализатор приобретал стойкость к отравлению водой. Фосфорная кислота оказывалась диспергированной на поверхности ниобиевой кислоты.

Ниобиевая кислота проявила высокую активность и в реакции гидратации дициклопентадиена.¹⁷ При 170°C и атмосферном давлении конверсия дициклопентадиена составила 17%, что в 3–10 раз выше, чем при использовании ионообменных смол, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2-SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$ (табл. 2). При 400°C активность ниобиевой кислоты резко снижалась, одновременно уменьшалась и кислотность ее поверхности ($H_0 \leq 0.5$).¹⁷

Ниобиевая кислота, прокаленная при 100–600°C, является высокоактивным и селективным катализатором изомеризации и гидратации фенилоксирана в мягких условиях.¹⁸ Изомеризация протекает на льюисовских кислотных центрах, а гидратация – на бренстедовских. По своим гидрофильным свойствам ниобиевая кислота более пригодна для гидратации, чем система $SiO_2-Al_2O_3$, H-ZSM и H-силикалит, поскольку она проявляет сродство как к воде, так и к органическому субстрату. Гидрофильность поверхности ниобиевой кислоты и концентрация бренстедовских и льюисовских кислотных центров регулируются температурой прокаливании.¹⁸ Гидратацией динитрила $NC(CH_2)_nCN$ ($n = 2 \div 6$) с использованием в качестве катализатора ниобиевой кислоты был получен моноамид $NC(CH_2)_nCONH_2$.¹⁹

Таблица 2. Активность ниобиевой кислоты и других катализаторов в реакции гидратации дициклопентадиена¹⁷

Катализатор	Температура предварительной обработки, °C	Температура реакции, °C	Конверсия в спирт, %
Амберлист	—	100	2.0
Нафюн Н	—	150	0.3
Нафюн Н	—	170	0.4
SiO_2	400	170	2.0
TiO_2	400	170	5.2
Al_2O_3	400	170	3.1
$SiO_2-Al_2O_3$	500	170	4.0
TiO_2-SiO_2 ([Ti]/[Si] = 9)	500	170	4.3
Ниобиевая кислота	300	170	17.0

Ниобиевая кислота является также активным и селективным катализатором дегидратации. Высокую активность, близкую к активности системы $SiO_2-Al_2O_3$, в реакции дегидратации бутанола-2 проявили образцы $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, вакуумированные при 100–200°C. При этом выход бутена-2 был выше, чем бутена-1. Термообработка ниобиевой кислоты при 300°C вызывала резкое снижение ее активности в реакции дегидратации, так как при этом уменьшалось количество кислотных центров Бренстеда, катализирующих дегидратацию.¹ Высокая селективность при получении олефинов обусловлена тем, что Nb_2O_5 представляет собой очень стабильный оксид, который в условиях реакции практически не восстанавливается. Ниобиевая кислота проявила также высокую активность и селективность в процессах дегидратации бутандиола-1,4 и цикlopentанола.²

Ниобиевая кислота, обработанная раствором H_3PO_4 (0.05–5М), обладает каталитической активностью в реакциях дегидратации циклогексанола и алкилирования бензола метанолом.^{13,20} Дегидратацию проводили в проточном реакторе при 180°C, а алкилирование бензола (отношение $[CH_3OH]/[C_6H_6] = 3$) – в импульсном реакторе при 400°C. Наилучшие результаты получены при обработке ниобиевой кислоты 1 М раствором H_3PO_4 (количественные данные не приводятся).²⁰ Добавление H_3PO_4 препятствует кристаллизации ниобиевой кислоты и повышает кислотность ее поверхности благодаря образованию на ней аморфного слоя фосфата ниобия.¹³

Таблица 3. Активность и селективность $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ и других твердых кислот в реакции этерификации этанола уксусной кислотой¹

Катализатор	Температура прокаливания, °C	Температура реакции, °C	Конверсия этанола, %	Селективность, %	Побочные продукты
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	200	120	72	100	—
		140	86	100	—
Сульфокатионит	120	120	38	< 99	—
		140	50	< 98	—
$ZrO_2-SO_4^{2-}$	500	140	56	90	$(C_2H_5)_2O$
$Fe_2O_3-SO_4^{2-}$	500	140	13	93	$(C_2H_5)_2O$
$TiO_2-SO_4^{2-}$	500	120	95 (94) ^a	99 (98) ^a	—
		140	100	95	C_2H_4
$SiO_2-Al_2O_3$	—	120	4	99	$(C_2H_5)_2O + C_2H_4$
		140	14	98	
H-ZSM-5	—	120	82	92	$(C_2H_5)_2O + C_2H_4$
		140	99	72	

Примечание. Масса катализатора 1 г, время реакции 1 ч.

^a Продолжительность реакции 2 ч.

Ниобиевая кислота служит эффективным катализатором этерификации уксусной кислоты этанолом при 120–160°C (табл. 3). При проведении реакции в газовой фазе при 120°C в течение часа (отношение $[C_2H_5OH]/[CH_3COOH] = 1$, скорость подачи 2.3 мл/ч, температура обработки ниобиевой кислоты 200°C) конверсия составила 72%, селективность – 100%. Катализатор сохранял активность все 60 ч, в течение которых проходили испытания. По своей активности он превосходит ионообменные смолы, $SiO_2-Al_2O_3$ и твердые суперкислоты $ZrO_2-SO_4^{2-}$, $TiO_2-SO_4^{2-}$ и $Fe_2O_3-SO_4^{2-}$. Высокую и стабильную активность проявляет также цеолит H-ZSM-5 (конверсия составила 82–99%, однако селективность ниже – 72–92%), в качестве побочных продуктов образуются диэтиловый эфир и этилен.

Увеличение температуры прокаливания $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ со 120 до 300°C приводит к увеличению числа кислотных центров с $H_0 = -8.2$. Активными центрами катализатора, прокаленного при 120°C, являются имеющиеся в большом количестве центры с H_0 до -5.6 . Перспективность применения ниобиевой кислоты в качестве катализатора процессов этерификации обусловлена ее стабильностью, активностью, селективностью и способностью заменить серную кислоту, которая вызывает коррозию, приводит к появлению большого количества отходов и трудно регенерируется. Катионообменные смолы также уступают ниобиевой кислоте: они обладают низкой кислотностью и термостабильностью, склонны к набуханию, достаточно дороги, их трудно утилизировать после использования и т.д.¹

Этерификация метакриловой и акриловой кислот метанолом особенно эффективно протекает на ниобиевой кислоте с сильными кислотными центрами, образующимися в результате ее термообработки при 200°C.¹

Ниобиевая кислота, предварительно прокаленная при 200–400°C, проявляет высокую активность в реакции гидролиза акрилата при наличии в реакционной среде большого количества воды.^{1,21} Селективность составляет 100%.

Ниобиевая кислота является активным и селективным катализатором реакций конденсации.^{2,3}

Из изобутена и формальдегида на $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ при 350°C в одну стадию можно получить изопрен с выходом 61%. Спустя 50 ч выход падает до 54%.²²

Конденсация бутиральдегида при 160°C на $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к получению 2-этилгексанола. Конверсия составляет 92%, селективность – 96%.²³

При конденсации изобутена и изобутиральдегида при 200°C на ниобиевой и серной кислотах был получен²⁴ 2,5-диметилгексадиен-2,4

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	97	82
H_2SO_4 (16 мас.%)	99	21

Как видно, ниобиевая кислота обеспечивает более высокую селективность, чем серная кислота.

Согласно,²⁵ метилизобутилкетон получают из ацетона и H_2 в присутствии 0.1% $Pd/Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. При температуре 160°C и давлении 2 мПа конверсия ацетона составила 41.8%, а селективность 93.5%. В тех же условиях на катализаторе 0.1% Pd/Al_2O_3 конверсия не превышала 3.8%, а селективность – 62.3%.

Ниобиевая кислота катализирует также процессы изомеризации и полимеризации олефинов. При изомеризации бутена-1 наиболее активной оказалась $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, вакуумированная при 100°C.¹ После вакуумирования при 300°C активность катализатора резко снижалась, однако она почти полностью восстанавливалась после введения водяного пара и последующего вакуумирования при 100°C (рис. 4). Отсюда был сделан вывод, что изомеризация активизируется главным образом кислотными центрами Бренстеда, количество которых уменьшается по мере увеличения температуры ваку-

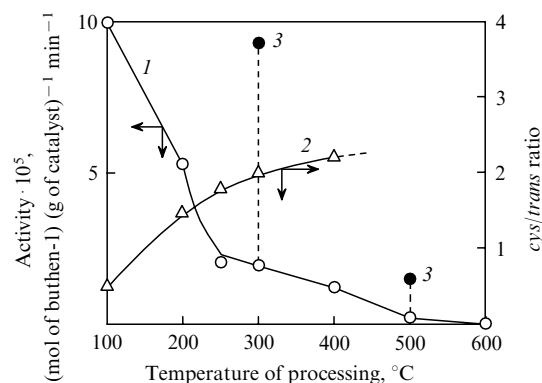


Рис. 4. Активность (1) и селективность (2) ниобиевой кислоты в реакции изомеризации бутена-1; активность катализатора после обработки его водой с последующим вакуумированием при 100°C (3)

умирования. После вакуумирования при 500°C обработка водяным паром не приводит к восстановлению активности образца. Фазовый переход, происходящий при 500°C и сопровождающийся уменьшением площади поверхности, делает невозможной регенерацию кислотных центров Бренстеда.¹

При полимеризации пропилена ниобиевая кислота проявляет высокую активность после вакуумирования ее при 100°C. Вакуумирование при 150–200°C приводит к снижению активности, а после термообработки при 250–300°C активность вновь возрастает (рис. 5). После термообработки при 500°C активность исчезает.^{1,12} Такое изменение активности объясняют тем, что при низкотемпературной термообработке полимеризацию катализируют центры Бренстеда, а если температура обработки составляет 250–300°C – центры Льюиса.¹

Большое внимание уделяется нанесенным катализаторам на основе ниобиевой кислоты.^{26–33} Эти катализаторы обладают хорошей стабильностью, они кристаллизуются и восстанавливаются при более высоких температурах, чем ниобиевая кислота. Особенно эффективны катализаторы, полученные нанесением ниобиевой кислоты на SiO_2 . Предполагают, что изменение свойств нанесенного Nb_2O_5 обусловлено сильным взаимодействием на границе раздела фаз $SiO_2-Nb_2O_5$ с образованием связи $Nb-O-Si$.

В качестве катализатора дегидратации этанола в этилен был испытан²⁶ аморфный Nb_2O_5 , образующийся в виде моно слоя на SiO_2 . Катализатор готовили нанесением $Nb(OC_2H_5)_5$ на SiO_2 с последующей обработкой H_2O и O_2 .

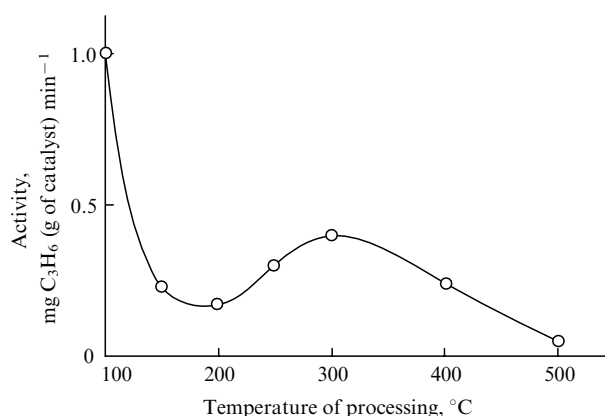


Рис. 5. Зависимость активности $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ в реакции полимеризации пропилена от температуры термообработки катализатора

Его активность проявлялась при 100–300°C и на 1–2 порядка превышала активность ниобиевой кислоты без носителя. Селективность составляла 100%. Также исследованы каталитические свойства моноядерных, биядерных (0.1–1% Nb₂O₅) и монослойных (2–8% Nb₂O₅) оксидных ниобиевых катализаторов, нанесенных на SiO₂ путем взаимодействия OH-групп с Nb(η³-C₃H₅), [Nb(η⁵-C₅H₅)H-μ-(η⁵,η¹-C₅H₄)₂ и Nb(OC₂H₅)₅ соответственно.²⁷

Анализ методом дальней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS) позволил установить, что ниобиевые центры закрепляются на поверхности через атомы кислорода (Nb—O—Si). Моноядерные оксидные ниобиевые центры активны в реакции дегидрирования этанола при 250°C, причем селективность образования CH₃CHO достигает 96.1%. На биядерных ниобиевых центрах при 250°C идет дегидратация с образованием 45% этилена и 52.7% диэтилового эфира.^{27,28} Монослойный ниобиевый катализатор состава 8% Nb₂O₅/SiO₂ при 300°C в 20 раз активнее ниобиевой кислоты в реакции этерификации уксусной кислоты этанолом.²⁹ Полагают, что его активность определяется льюисовскими кислотными центрами. Катализатор стабилен до 600°C. При содержании ниобия в катализаторе до 8% на поверхности SiO₂ образуется тонкий гомогенный аморфный слой ниобиевой кислоты.²⁹ Исследованы структура, кислотность и реакционная способность Nb₂O₅, нанесенного на поверхность MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и SiO₂, в модельной реакции окисления метанола.^{30,31} Льюисовские кислотные центры имеются на поверхности всех систем, однако при нанесении ниобиевой кислоты на поверхность SiO₂ и Al₂O₃ они наиболее активны. На поверхности SiO₂ льюисовские кислотные центры проявляют окислительно-восстановительные свойства, из метанола преимущественно образуются формальдегид и метилформиат. В то же время на поверхности Al₂O₃ они ведут себя как кислотные центры, из метанола образуется диметилэфир.³⁰ На поверхности катализаторов Nb₂O₅/SiO₂ и Nb₂O₅/Al₂O₃ имеются также бренстедовские кислотные центры.

Кислотность ниобиевой кислоты, ее способность к кристаллизации и восстановлению зависят от применяемых исходных материалов, наличия примесей, способа нанесения ниобиевой кислоты на носители.³² Если чистый аморфный Nb₂O₅ кристаллизуется в фазу T-Nb₂O₅ после обработки при 500 и 600°C и в фазу H-Nb₂O₅ при 1000°C, а начинает восстанавливаться при температуре >600°C, то Nb₂O₅ в катализаторах, полученных пропиткой SiO₂ раствором этоксиниобия в гексане и напылением на поверхность SiO₂ из газовой фазы, кристаллизуется и восстанавливается при более высоких температурах.³³ Особенно эффективен катализатор, полученный пропиткой. Полагают,³³ что изменение свойств нанесенного Nb₂O₅ обусловлено сильным взаимодействием на границе раздела фаз SiO₂—Nb₂O₅, которое оказывает влияние не только на первый монослой, но и на последующие слои Nb₂O₅ вследствие образования связей Nb—O—Si.

IV. Использование оксида ниобия в качестве носителя и промотора

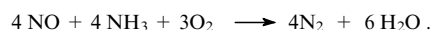
Интерес для катализа представляет не только гидратированный оксид ниобия. Оксиды ниобия могут также использоваться в качестве промоторов и носителей. Например, Nb₂O₅, применяемый в качестве носителя родиевых катализаторов синтеза высших углеводородов из CO и H₂, оказывает сильное влияние на активность и селективность.³ Эффективность носителей падает в ряду Nb₂O₅ > ZrO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > MgO. При 220°C конверсия CO на Rh/Nb₂O₅ достигает 76%,³ в то время как на Rh/Al₂O₃ лишь 1.4%.

Методами РФА, РЭС, ИКС, EXAFS и хемосорбции H₂ на примере тестовой реакции гидрогенолиза этана было исследовано^{34,35} взаимодействие Rh—Nb₂O₅ в промотированном пентаоксидом ниобия катализаторе Rh/SiO₂. Степень взаимодействия Rh с Nb₂O₅ зависела от температуры обработки. После прокаливании на воздухе при 700 и 900°C наблюдался эффект сильного взаимодействия родия с Nb₂O₅ с образованием фазы RhNbO₄, прокалывание при 500°C не давало такого эффекта.

Сильное взаимодействие металл—носитель влияет на реакцию гидроформилирования этилена в присутствии нанесенных на Nb₂O₅ палладиевых катализаторов.³⁶ С применением РФА и ИКС исследовано влияние температуры восстановления водородом на хемосорбционные и каталитические свойства катализаторов 5% Pd/Nb₂O₅ и 5% Pd/SiO₂. На восстановленном при 500°C Pd/Nb₂O₅ количество хемосорбированного H₂ и CO было соответственно почти в 4 и 2.5 раза меньше, чем на Pd/Nb₂O₅, восстановленном при 200°C. В катализаторе, восстановленном при 500°C, наблюдалось сильное взаимодействие металл—носитель, а основным продуктом реакции этилена, CO и H₂ при 64°C был 2-метилпентеналь-2. На Pd/Nb₂O₅, восстановленном при 200°C, и на Pd/SiO₂ происходило гидрирование этилена в этан.³⁶

Сильное промотирующее влияние Nb₂O₅ обнаружено в ряде реакций.^{3,37–39} Так, например, катализатор Pt/Nb₂O₅/SiO₂, в котором покрытие Nb₂O₅ не превышало монослойного, был в 40 раз активнее Pt/SiO₂ и в 1000 раз активнее Pt/Nb₂O₅ в реакции гидрирования этилена.³⁷

Добавка Nb₂O₅ к V₂O₅/TiO₂ и к Fe₂O₃ заметно улучшала активность последних в реакции разложения NO с использованием NH₃ в качестве восстановителя.³



На катализаторе состава (5% V₂O₅ + 2.7% Nb₂O₅)/TiO₂ конверсия NO при 200°C составила 100%, тогда как на катализаторе 7.5% V₂O₅/TiO₂ она равнялась при той же температуре 40% и достигала 100% лишь при 300°C. Конверсия NO (в процентах) на этих катализаторах изменялась в зависимости от продолжительности процесса следующим образом:³

	Конверсия		
	начальная	через 15 ч	через 30 ч
(V ₂ O ₅ —Nb ₂ O ₅)/TiO ₂	99	94	89
V ₂ O ₅ /TiO ₂	40	12	7

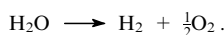
Использование для восстановления NO аммиаком катализатора Rh/SiO₂, модифицированного Nb₂O₅, рассмотрено в работе.³⁸

Активный катализатор для синтеза Фишера—Тропша включает Ru/TiO₂, модифицированный 0.5–25% оксида металла из группы Nb, V, Ta или их смесью в некристаллической форме.³⁹

V. Другие соединения ниобия, применяемые в катализе

В катализе находят применение и другие соединения ниобия. Сульфиды ниобия, приготовленные прямым синтезом из элементов, чрезвычайно активны в реакциях гидрирования бифенила, толуола и циклогексена.⁴⁰ Их активность убывает в ряду NbS₃ > NbS₂ > Nb_{1.12}S. Наибольшую активность и селективность (>80%) они проявляют в реакции крекинга.⁴⁰ Сульфиды ниобия значительно активнее сульфидов ванадия и рутения в реакциях крекинга и гидродеазотирования.^{41,42}

Ряд соединений ниобия проявляет фотокаталитическую активность при облучении видимым светом.^{43–45} Так, K₄Nb₆O₁₇ весьма активен в фотолизе воды.^{44,45}



При нанесении 1% Ni на $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ его активность увеличивается.⁴⁵ Описан катализатор на основе ниобия для метатезиса пропилена.⁴⁶ Гетерогенный катализатор на основе хлоридов молибдена или ниобия, нанесенных на SiO_2 , активен в реакциях превращения ненасыщенных соединений – метатезисе, циклотримеризации, алкилировании.⁴⁷ Рассмотрены⁴⁸ каталитические и сорбционные свойства аэросилогеля, модифицированного NbCl_5 , в реакции разложения этанола при 300°C.

Было проведено исследование изомеризации и олигомеризации олефинов на катализаторах Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, восстановленных в смеси H_2 и H_2O при 600°C. Катализаторы проявляли активность в изомеризации *цис*-бутена-2 при 25 и 100°C. Методом ЭПР установлено,⁵⁰ что активными каталитическими центрами являются изолированные координационно-ненасыщенные катионы Nb^{4+} , более стабильные на поверхности SiO_2 .

Высокая концентрация сильных кислотных центров на поверхности кристаллического $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, полученного растворением Nb_2O_5 в концентрированной H_2SO_4 с последующей кристаллизацией при 120°C, обуславливает его активность в реакциях дегидратации и этерификации.⁵¹

Практический интерес в качестве кислотных катализаторов могут представлять аморфный и кристаллический фосфаты ниобия,^{52–54} которые легко синтезируются из сульфата ниобия и фосфорной кислоты.^{52, 53} С использованием ДТА, ТГА, РФА, адсорбционного и индикаторного методов, ИКС адсорбированного пиридина, тестовых реакций дегидратации бутанола-2, изомеризации бутена-1 и полимеризации пропена исследовано влияние температуры предварительной обработки на текстуру, кислотные и каталитические свойства фосфата ниобия.⁵⁴ Увеличение температуры прокаливания приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор катализатора (табл. 4). После термообработки в температурном интервале 100–500°C на поверхности фосфата присутствуют как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры с $H_0 = -8.2$ (рис. 6). В дегидратации бутанола-2 наиболее активен катализатор, обработанный при 150°C, а в реакциях изомеризации бутена-1 и полимеризации пропена – катализаторы, обработанные при 250 и 300°C соответственно. Фосфат ниобия является более стабильным и активным катализатором, чем ниобиевая кислота.

Добавлением фосфорной кислоты к раствору, полученному при растворении Nb_2O_5 в концентрированной H_2SO_4 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с последующим добавлением NH_4OH до pH 1, был выделен кристаллический фосфат ниобия(V), кристаллизующийся в псевдокубической решетке с $a_0 = 10.244 \text{ \AA}$ и имеющий жесткую трехмерную структуру цеолита.⁵³ Его эмпирическая формула определена как $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, химическая – $(\text{NbO})_2 \cdot (\text{HPO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллический фосфат ниобия охарактеризован с помощью pH-метрического титрования, методов ИК- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, РФА, ТГА и ДСК. Установлено, что он обладает большей химической устойчи-

Таблица 4. Удельная поверхность, объем пор и средний диаметр пор фосфата ниобия, обработанного при разных температурах (концентрация ниобия в образце 43.44%)⁵⁴

Температура обработки, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å
150	277	0.352	34.8
300	230	0.310	39.0
500	182	0.287	39.0

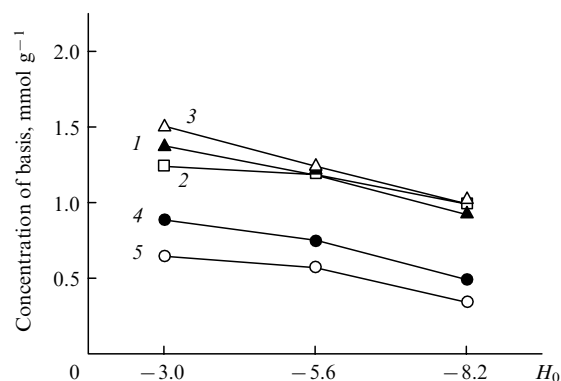


Рис. 6. Распределение центров по их кислотной силе в фосфате ниобия, подвергнутом термообработке при температурах, °C: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500

востью, чем аморфный фосфат, и высокой обменной емкостью, достигающей 4.6 ммоль/г для K^+ (теоретическая величина 4.8 ммоль/г). Согласно,² как аморфный, так и кристаллический фосфаты ниобия(V) могут использоваться в качестве либо катализатора, либо носителя в ряде процессов.

Литература

1. K.Tanabe. *Mat. Chem. and Phys.*, **17**, 217 (1987)
2. S.Okazaki. *Surface*, **27**, 112 (1989); *РЖХим.*, 23Б4591 (1989)
3. K.Tanabe. *Catal. Today*, **8**, 1 (1990)
4. *Catalytic Conversion with Niobium Materials. Catal. Today*, **8**, (1990)
5. А.Н.Зеликман, Б.Г.Коршунов, А.В.Елютин, А.М.Захаров. *Ниобий и тантал*. Металлургия, Москва, 1990
6. *Ниобий: сырье, феррониобат, металл, соединения. РЖХим.*, 4Л119 (1989)
7. Н.А.Борисова, А.Н.Зеликман, Н.Н.Ракова, В.А.Тотиев. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама*. Нальчик, 1988. С.174
8. В кн. *Вредные химические вещества: неорганические соединения элементов V-VIII групп. Справочник*. (Под ред. В.А.Филова). Химия, Ленинград, 1989. С.140
9. В.К.Sen, A.V.Saha, N.Chatterjee. *Mat. Res. Bull.*, **16**, 923 (1981)
10. В.К.Sen, A.V.Saha. *Mat. Res. Bull.*, **17**, 161 (1982)
11. В.К.Sen, P.Bandyopadhyay, A.V.Saha. *Mat. Res. Bull.*, **17**, 611 (1982)
12. T.Iizuka, K.Ogasawara, K.Tanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2927 (1983)
13. S.Okazaki, A.Kurosaki. *Catal. Today*, **8**, 113 (1990)
14. K.Ogasawara, T.Iizuka, K.Tanabe. *Chem. Lett.*, 645 (1984)
15. S.Okazaki, M.Kurimata, T.Iizuka, K.Tanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 37 (1987)
16. Пат. 4652544 США; *РЖХим.*, 1Л194 (1988)
17. S.Okazaki, H.Narada. *Chem. Lett.*, 1313 (1988)
18. T.Hanaoka, K.Takeuchi, T.Matsuzaki, Y.Sugi. *Catal. Today*, **8**, 123 (1990)
19. Заявка 63–14760 Япония; *РЖХим.*, 24Н66 (1988)
20. A.Kurosaki, T.Okuyama, S.Okazaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3541 (1987)
21. T.Iizuka, S.Fujie, T.Ushikubo, Z.Chen, K.Tanabe. *Appl. Catal.*, **28**, 1 (1986)
22. Пат. 62–174032 Jpn.; цит. по: K.Tanabe. *Catal. Today*, **8**, 1 (1990)
23. Пат. 61–167634 Jpn.; цит. по: K.Tanabe. *Catal. Today*, **8**, 1 (1990)
24. Пат. 62–42939 Jpn.; цит. по: K.Tanabe. *Catal. Today*, **8**, 1 (1990)
25. Заявка 395136 Япония; *РЖХим.*, 13Н13П (1992)
26. K.Asakura, Y.Iwasawa. *Chem. Lett.*, 859 (1986)
27. N.Ichikuni, K.Asakura, Y.Iwasawa. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 112 (1991)

28. M.Shirai, N.Ishikuni, K.Asakura, Y.Iwasawa. *Catal. Today*, **8**, 57 (1990)
29. M.Shirai, K.Asakura, Y.Iwasawa. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9999 (1991)
30. J.Jehng, I.Wachs. *Catal. Today*, **8**, 37 (1990)
31. J.Jehng, I.Wachs. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7373 (1991)
32. E.I.Ko, J.C.Weissman. *Catal. Today*, **8**, 27 (1990)
33. P.A.Burke, J.C.Weissman, E.I.Ko, P.Wynblatt. In *Proc. 10th North Amer. Meet. Catal. Soc. Amsterdam etc.*, 1988. P.457
34. K.Kunimori, Z.Hu, T.Uchijima, K.Asakura, Y.Iwasawa, M.Soma. *Catal. Today*, **8**, 85 (1990)
35. Y.G.Yin, T.Kagasugi, H.Shindo, S.Ita, K.Kunimori, T.Uchijima. *Catal. Lett.*, **9**, 43 (1991)
36. A.Maeda, F.Yamakawa, K.Kunimori, T.Uchijima. *Catal. Lett.*, **4**, 107 (1990)
37. K.Asakura, Y.Iwasawa. *Chem. Lett.*, 633 (1988)
38. P.B.Rasband, W.C.Hecker. *Catal. Today*, **8**, 99 (1990)
39. Пат. 4711871 США; *РЖХим.*, 18Л175 (1988)
40. M.Vrinat, C.Guillard, M.Lacroix, M.Breyse, M.Kudri, M.Danot. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**, 1017 (1987)
41. M.Danot, J.Afonso, J.Portefaix, M.Breyse, T.des Courieres. *Catal. Today*, **10**, 629 (1991)
42. M.Breyse, J.Afonso, M.Lacroix, J.L.Portefaix, M.Vrinat. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 923 (1991)
43. Заявка 63–107815 Япония; *РЖХим.*, 10Л208 (1989)
44. A.Kudo, K.Sayama. *J. Catal.*, **120**, 337 (1989)
45. K.Domea, A.Kudo, A.Tanaka, T.Onishi. *Catal. Today*, **8**, 77 (1990)
46. K.Asakura, M.Nishimura, Y.Iwasawa. *J. Mol. Catal.*, **55**, 159 (1989)
47. А.с. 1666177 СССР; *РЖХим.*, 10Л249 (1992)
48. М.А.Артемьева, Ю.М.Артемьев. В кн. *Тез. докл. школы-семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел*. Славск, 1989. С.6
49. Y.Murakami, Y.Wada, A.Morikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2747 (1988)
50. Y.Wada, A.Morikawa. *Catal. Today*, **8**, 13 (1990)
51. C.Guo, Z.Sun, S.Cui, L.Wen, Z.Qian. *J. Catal.*, **11**, 313 (1990); *РЖХим.*, 7Б4240 (1991)
52. M.Qureshi, A.Ahmad, N.Shakeel, A.Gupta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3247 (1986)
53. M.Qureshi, J.Gupta, H.Khan, A.Ahmad. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2191 (1988)
54. R.L.Martins, W.I.Schitine, F.S.Castro. *Catal. Today*, **5**, 483 (1989)

NIOBIC ACID AS A NEW HETEROGENEOUS CATALYST FOR PROCESSES OF PETROCHEMICAL AND ORGANIC SYNTHESIS

F.A.Chernyshkova

Scientific-Industrial Association «LENNEFTEKHIM»

40, Zheleznodorozhny proezd, Sankt-Petersburg 193148, Russian Federation, Fax +7(812)568–1498

Data in the field of catalytic conversion with niobium materials are summarised. Niobic acid $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ contains a considerable amount of water, nevertheless its surface shows high acidity corresponding to acidity of 70% sulfuric acid. The unusual solid acid exhibits not only high activity and selectivity but also remarkable good stability as a catalyst for the reactions in which water molecules participate or are liberated: consideration, hydration, dehydration, esterification. The application of this unique solid acid as a catalyst in the other reactions is also promising. The structure and surface properties of niobic acid are summarised.

Bibliography – 54 references.

Received 11th March, 1993