

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ Ni^{2+} В $Ni-Cr-Sb-K/\gamma-Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛКИ

С.А. ДЖАМАЛОВА, **О.Н. НОВРУЗОВ**, А.А. КАСИМОВ, С.А. ЗЕЙНАЛОВА,
Х.А. АМРАХОВА

Институт нефтехимических процессов АН Азербайджана

Баку, ул. Н. Рафиева, 30

В настоящей статье представлены результаты исследований влияния магнитного состояния оксидов элементов, входящих в состав катализатора, на их каталитическую активность в зависимости от температуры прокалики.

Установлено, что увеличение температуры прокалики катализатора до $600\text{ }^\circ\text{C}$ вызывает рост обменного взаимодействия между ионами Ni^{2+} и, как следствие, повышение активности катализатора. Выше температуры прокалики катализатора $600\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается стабилизация обменного интеграла, что объясняется завершением формирования структуры катализатора в процессе его прокаливания.

В результате исследования влияния магнитного состояния оксидов переходных элементов на их каталитическую активность, установлено, что увеличение температуры прокалики катализатора до определенного предела вызывает рост обменного взаимодействия между ионами Ni^{2+} и, как следствие, активность катализатора повышается. Изменение магнитного состояния катализаторов и их электронных свойств характеризуется обменным взаимодействием (ОВ) ионов металлов в соединениях.

Оксиды переходных металлов являются составной частью многих катализаторов. Известно, что физико-химические свойства твердых тел, в частности катализаторов, зависят от магнитного состояния. Так, при переходе стехиометрической закиси никеля из анти- в парамагнитное состояние вблизи точки Нееля (T_N) наблюдается аномальное изменение коэффициента теплового расширения, магнитной восприимчивости (χ), удельной теплоемкости, электропроводности и ряда других свойств.

В литературе имеются работы [1], свидетельствующие о том, что изменение конфигурации спинов в решетке твердого тела могут определенным образом влиять на его каталитические свойства.

Для закиси никеля обнаружены изменения в кинетике каталитического окисления окиси углерода (СО) и изотопного обмена кислорода. В тоже время, в других работах не были установлены какие-либо изменения в кинетических характеристиках окисления СО в окрестности T_N .

Противоречивость результатов отдельных работ вызывает, на наш взгляд, необходимость проведения исследований влияния магнитного состояния оксидов переходных элементов на их каталитическую активность.

Известно [1,2], что антиферромагнитное взаимодействие между ионами Ni^{2+} в NiO или других оксидах осуществляется через ион O^{2-} по, так называемому, механизму косвенного обмена Крамерса-Андерсена. Введение посторонних ионов в NiO может привести к резкому изменению обменного взаимодействия [1], что вызывает смещение точки перехода в сторону низких температур. Экспериментально важным параметром для оценки обменного взаимодействия в антиферромагнетиках является изменение магнитной восприимчивости в точке Нееля (T_N) и при температуре Вейсса [2,3]. Для оценки обменного взаимодействия в NiO по T_N и $\chi(T_N)$ удобно

использовать метод Бете-Пайерса-Вейсса (БПВ), в котором обменный интеграл $|J|$ определяется выражением

$$\frac{|J|}{k} = \Gamma(z, s) \cdot C_M \cdot \chi_M^{-1}(T_N),$$

где k – постоянная Больцмана ($1.39 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹); z – в данном случае, число ближайших соседей ионов Ni^{2+} ; C_M – молярная постоянная Кюри; $\chi(T_N)$ – магнитная восприимчивость в точке Нееля; s – спин на один атом.

$$\Phi(z, s) = \frac{3}{2} z \cdot s (s + 1);$$

$$\Gamma(z, s) = \frac{(z - 2) \cdot z^{-1} \cdot (z - 1)^{-1}}{4 \cdot (z - 1) \cdot s \cdot (s + 1)}$$

где z – функция Ланжевена. Значения функций Φ и Γ даны в работе Дж. Смартта [4] для различных z и s . Для гранцентрированной кубической решетки можно принять $z=6$, а объемно-центрированной решетки $z=8$.

Можно рассматривать случаи, когда имеется только два основных взаимодействия:

- взаимодействие с первой координационной сферой - J_1 ;
- взаимодействие со второй координационной сферой - J_2 .

При расчете обменного взаимодействия мы ограничились взаимодействием лишь с первой координационной сферой. Для оксида никеля было принято $s=1$, а среднее значение функции $\Phi(z, s) = 0.125$. Для катализаторов, синтезированных в условиях пониженного давления, с увеличением температуры прокалики от 673 до 873 К растет значение температуры Нееля с 493 до 543 К (см. табл. 1). Дальнейшее повышение температуры вызывает некоторую стабилизацию изменения величины температуры Нееля и уже при температуре выше 923 К наблюдается ее спад (Рис.1).

Энергия магнитного взаимодействия нескомпенсированных спинов соседних атомов при комнатной темпера-

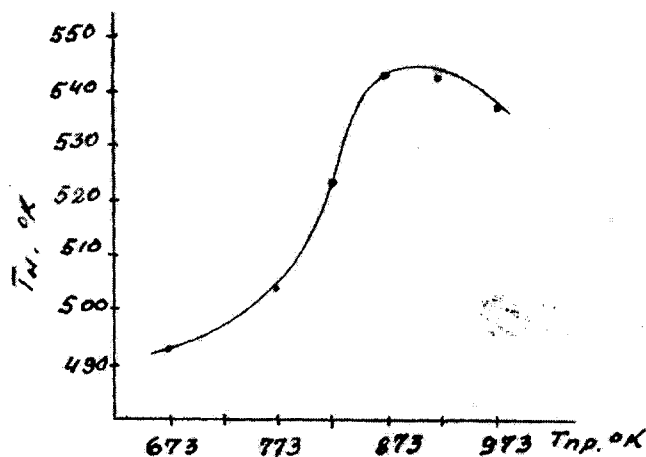


Рис. 1. Изменение значения температуры Нееля (T_N) от прокалики ($T_{пр}$).

туре меньше величины $E < kT$, поэтому спины ориентированы почти антипараллельно и наблюдается антиферромагнетизм. Однако, энергии равной kT достаточно, чтобы вызвать некоторые флуктуации суммарного магнитного момента системы неспаренных спинов. Выше температуры Нееля энергия магнитного взаимодействия становится больше kT и при этом антиферромагнетизм разрушается и система становится парамагнитной.

С ростом концентрации парамагнитных центров (μ) растет число, непарных электронов в соответствии с $\mu = \sqrt{n \cdot (n + 1)}$, где n – число непарных электронов.

Таблица 1

Оценка обменных взаимодействий между ионами никеля в $Ni-Cr-Sb-K/\gamma-Al_2O_3$ катализаторе в зависимости от температуры прокалики ($T_{прок.}$).

*) - расчет проведен по методу БПВ.

$T_{прок.}, K$	T_N, K	$J/k, *$
673	493	61.625
773	503	62.875
823	523	65.375
873	543	67.875
923	543	67.875
973	538	67.250

Смещение точки Нееля в сторону высоких температур с ростом температуры прокалики указывает на то, что

происходит усиление степени антиферромагнитного взаимодействия в катализаторе. Как следует из рис.2, обменный интеграл растет до температуры прокалики 873 K до величины 67.9. Затем до 923 K несколько стабилизируется, а выше 923 K снижается, что по-видимому связано с формированием структуры катализатора в процессе прокаливания. Однако, надо отметить, что при температурах прокалики выше температуры Нееля катализатор переходит в парамагнитное состояние и, следовательно, в катализаторе происходит переход от сильно отрицательных антиферромагнитных взаимодействий до слабых парамагнитных.

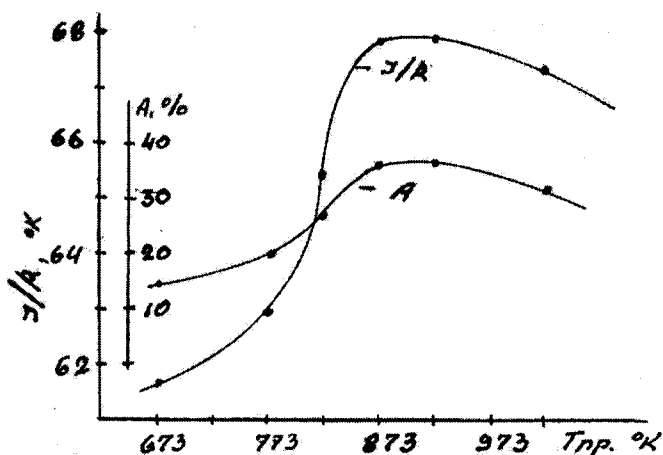


Рис. 2. Изменение обменного взаимодействия (J/k) между ионами никеля (Ni^{2+}) в $Ni-Cr-Sb-K/\gamma-Al_2O_3$ катализаторе и его активность в реакции дегидрирования пропана в зависимости от температуры прокалики ($T_{пр}$).

В виду того, что на данном катализаторе исследуемый процесс дегидрирования пропана проводят при температурах выше 500 °C, то есть при температурах значительно выше T_N и, следовательно, как на поверхности катализатора, так и в объеме закись никеля находится в парамагнитном состоянии. Причем активность катализатора при температуре прокалики выше 500 °C растет и, следовательно, рост активности катализатора обусловлен ростом парамагнитных центров выше температуры Нееля (Рис. 2).

[1] J.A. Pople, A.G. Segal. J.Chem.Phys., 1987, v.47, p.158
 [2] Д.А. Жоголев, В.Б. Волков. В кн. «Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул», Наукова Думка, Киев, 1976.

[3] D.W. Kiark, H.S. Hush, J.R. Jandle. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3503.
 [4] Дж.Смарт. В кн. «Эффективное поле в теории магнетизма», М., 1968, с. 271.

S.Ə. Camalova, O.N. Novruzov, A.Ə. Qasimov, S.H. Zeynalova, X.Ə. Əmrahova

КӨЗƏРМƏ TEMPERATURUNDAN ASILI OLARAQ Ni-Cr-Sb-K/ γ -Al₂O₃ KATALİZATORUNDA Ni²⁺ İONLARI ARASINDA QARŞILIQLI TƏ'SİR MÜBADİLƏSİ

Bu məqalədə katalizatorların tərkibində olan elementlərin oksidlərinin maqnit halının onların katalitik aktivliyinə tə'sirinin tədqiqinin nəticələri göstərilib.

Müəyyən olunmuşdur ki, közərtmə temperaturunun 600 °C-ə qədər artması Ni^{2+} ionları arasında qarşılıqlı tə'sir mübadiləsinin böyüməsinə, bunun da nəticəsində katalizatorun aktivliyinin artmasına səbəb olur.

Közərtmə temperaturunun 600 °C-də olduqda dəyişən inteqralın stabilləşməsi müşahidə olunur ki, bu da katalizatorun közərtmə prosesində onun quruluşunun tam formalaşmasının başa çatması ilə izah olunur.

С.А. ДЖАМАЛОВА, О.Н. НОВРУЗОВ, А.А. КАСИМОВ, С.А. ЗЕЙНАЛОВА, Х.А. АМРАХОВА

S.A. Jamalova, O.N. Novruzov, A.A. Kasimov, S.A. Zeinalova, Kh.A. Amrakhova

EXCHANGE INTERACTION BETWEEN Ni²⁺ IONS IN Ni-Cr-Sb-K/ γ -Al₂O₃ CATALYST DEPENDING ON CALCINATION TEMPERATURE

The result of study of determination of the effect of magnetic state of oxides of the catalyst elements on their catalytic activity depending on calcinations temperature are presented in the article.

It has been established that the increase of the catalyst calcinations temperature to 600 °C leads to the growth of exchange interaction between Ni²⁺ ions and consequently to increase of catalyst activity.

At temperature higher than catalyst calcinations temperature at 600°C the exchange integral stabilization is observed and this is explained by completion of catalyst structure formation during its calcination.

Дата поступления: 11.06.99

Редактор: Т.Р. Мехмиев