

УДК 541.128.13

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА MoVTe(Nb)-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОПАНА

© 2010 г. Е.В. Ищенко,  
Т.В. Андрушкевич, Г.Я. Попова,  
Ю.А. Чесалов, Л.М. Плясова,  
А.В. Ищенко, Т.Ю. Кардаш,  
Л.С. Довлитова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

## Введение

Замена дорогостоящего пропилена на более дешевый пропан в процессах синтеза акриловой кислоты и акрилонитрила представляет большой практический интерес. Смешанные Mo—V-оксидные катализаторы, промодифицированные теллуром и ниобием, наиболее активны и селективны при окислении пропана в акриловую кислоту и окислительном аммонолизе пропана в акрилонитрил по сравнению с V—P—O и другими многокомпонентными оксидными системами [1, 2]. Высокую эффективность Mo—V—Te(Nb)-оксидных катализаторов связывают с их бифункциональным действием, обусловленным последовательным превращением пропана в конечные продукты через промежуточную стадию образования пропилена. В этих системах идентифицированы две основные фазы — орторомбическая M1 и гексагональная M2. Фаза M1 активна в окислении пропана. Фаза M2 активна и селективна в окисле-

нии и окислительном аммонолизе пропилена [3, 4]. Уникальность этих систем заключается в возможности превращения пропана в целевые продукты в одну технологическую стадию.

Наиболее традиционный способ синтеза этих катализаторов — смешение водных растворов соединений исходных компонентов, сушка полученного жидкого прекурсора и последующая ступенчатая термообработка твердого прекурсора при 300—600 °C.

Основное число публикаций посвящено исследованию фазового состава и кристаллической структуры Mo—V—Te—Nb—O-катализатора после высокотемпературной термообработки при 600 °C в инертной газовой среде. При этом остается проблемой невоспроизводимость активности и селективности Mo—V—Te—Nb—O-катализаторов, о чем свидетельствует разброс каталитических характеристик. Так, выход по акриловой кислоте для образцов состава  $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x$  изменяется от низкого (3—5 %) [5, 6] до достаточно высокого (> 40 %), [1, 2, 5, 7]. Приведенный разброс каталитических свойств образцов одинакового состава и полученных в стандартных условиях высокотемпературной обработки показывает, что способ сушки может быть определяющим в формировании катализатора.

В данной работе исследовано влияние способа сушки водной суспензии исходных соединений на состав и свойства сухого прекурсора, природу кристаллических фаз после высокотемпературной обработки прекурсоров и каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропана. Сведений о подробных исследованиях стадии суш-

Ищенко Е.В. — аспирант. Тел.: 8(383)32-69-739.  
E-mail: lazareva@catalysis.ru.

Андрushкевич Т.В. — докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник.  
Тел.: 8(383)32-69-719. E-mail: andrushk@catalysis.ru.

Попова Г.Я. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел. 8(383)32-69-713.  
E-mail: gyap@catalysis.ru.

Ищенко А.В. — мл. науч. сотрудник. Тел. 8(383)32-69-534.  
E-mail: arcady.ishchenko@gmail.com.

Чесалов Ю.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел. 8(383)33-07-284.  
E-mail: chesalov@ngs.ru.

Плясова Л.М. — докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник. Тел. 8(383)32-69-723.  
E-mail: pls@catalysis.ru.

Довлитова Л.С. — мл. науч. сотрудник. Тел. 8(383)32-69-757.  
E-mail: dsl@catalysis.ru.

Кардаш Т.Ю. — аспирант. Тел. 8(383)32-69-723.  
E-mail: tanik.kardash@gmail.com.

ки нет. В ходе приготовления трех- ( $\text{Mo}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{O}_x$ ) и четырехкомпонентного ( $\text{Mo}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ ) катализаторов, использовали два метода сушки водной суспензии — выпариванием и распылением.

## Экспериментальная часть

**Приготовление катализаторов.** На рис. 1 представлена схема синтеза катализаторов. Тройной ( $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$ ) раствор готовили смешением водных растворов парамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  «Реахим», метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  «Реахим» и теллуровой кислоты  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  «Aldrich». Содержание основных компонентов в реактивах более 99 %. Для поддержания  $\text{pH}$  3 в смесь добавляли водный раствор щавелевой кислоты. Для приготовления четырехкомпонентного ( $\text{Mo}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ ) катализатора в исходный  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$ -раствор добавляли водный раствор оксалата ниобия, что приводит к образованию оранжевого геля с кислотностью среды  $\text{pH} = 3$ .

Раствор оксалата ниobia с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{Nb} = 3 : 1$  получали растворением свежеосажденного гидроксида ниobia в растворе щавелевой кислоты. Гидроксид ниobia готовили осаждением водным раствором  $\text{NH}_3$  (25,5 мас.%, «Экрос») из  $\text{NbCl}_5$  (99,8 мас.% «Aeros Organics») при  $\text{pH} = 7$ . Полученный белый осадок гидроксида ниobia был отфильтрован, отмыт дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах.

Сухие прекурсоры  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$  и  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}-\text{Nb}$  оксидных катализаторов получали:

— либо термическим выпариванием  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$ -раствора или  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}-\text{Nb}$ -геля при  $80^\circ\text{C}$  в стеклянном стакане на горячей плите до получения пасты, которую затем сушили 12 ч при  $110^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу на воздухе;

— либо распыляя  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$ -раствор или  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}-\text{Nb}$ -гель в лабораторной распылительной сушилке «Buchi-290» с температурой на входе  $220^\circ\text{C}$ , на выходе  $110^\circ\text{C}$ .

Полученные твердые прекурсоры прокаливали в потоке  $\text{He}$  2 ч:  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}$  при  $550^\circ\text{C}$  и  $\text{Mo}-\text{V}-\text{Te}-\text{Nb}$  при  $600^\circ\text{C}$ .

**Исследование физико-химических свойств катализаторов.** Фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре «Siemens D500» с графитовым монохроматором на отраженном пучке ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -излучение) методом сканирования по точкам в области углов, град,  $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления 5 с.

ИК спектры получены на FT-IR спектрометре «Вомет MB-102». Образец (2 мг) таблетировали с  $\text{CsI}$  (500 мг).

Химический состав образующихся в системе соединений определяли дифференцирующим растворением (ДР) [8] с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «ICP Baird». Обработка кинетических зависимостей растворения образцов в виде соотношения растворенных элементов (стехиограмм) дает возможность установить формульный состав соединений, входящих в образец.

Массовый химический состав конечных катализаторов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin Elmer ISP Optima 4300DV».

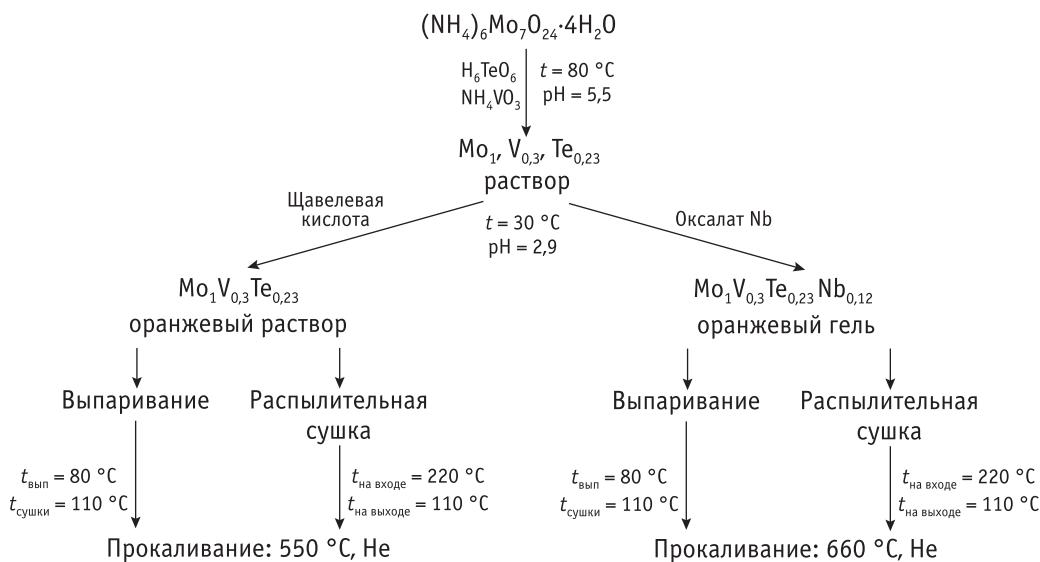


Рис. 1. Схема синтеза  $\text{Mo}_{1,3}\text{Te}_{0,23}(\text{Nb}_{0,12})$ -оксидных катализаторов

Исследование морфологии, кристаллической структуры и уточнение фазового состава проводили методом ПЭМВР на электронном микроскопе «JEM-2010» (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по решетке 0,140 нм). Элементный микроанализ состава EDX определяли на спектрометре «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ. Образец наносили на медную дырчатую подложку с использованием ультразвукового диспергатора.

Удельную поверхность определяли по адсорбции азота при 77 К на автоматической аппаратуре «ASAP-2400».

Каталитические свойства образцов в реакции окислительного аммонолиза пропана исследовали в проточной установке с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Эксперименты проводили при 420 °С в трубчатом реакторе при атмосферном давлении в неподвижном слое катализатора на 0,25–0,50-мм фракции, молярном соотношении C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : NH<sub>3</sub> : воздух = 1 : 1,2 : 15.

Определяли степень превращения пропана X, %, и селективность S, %, по продуктам:

$$X = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 - C_{\text{C}_3\text{H}_8}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^0} \cdot 100,$$

$$S = \frac{C_i}{n \sum C_i} \cdot 100,$$

где C<sup>0</sup> и C — концентрации пропана соответственно в исходной и конечной смеси, об.%, C<sub>i</sub> — концентрация i-го компонента в конечной реакционной смеси, об.%, n — стехиометрический коэффициент.

## Результаты и обсуждение

**Характеристики сухих прекурсоров.** На рис. 2 представлены рентгенограммы Mo—V—Te и Mo—V—Te—Nb сухих прекурсоров. Рефлексы, наблюдаемые на рентгенограмме 1 (рис. 2, a) прекурсора, полученного выпариванием с последующей сушкой пасты при 110 °С, указывают на присутствие ГПА — гетерополиамиона андерсенова типа в аммонийных солях (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> [9] и (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>) [10]. На той же рентгенограмме рефлексы, характеризующие (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>) становятся более интенсивными (2θ = 13,0 град), по сравнению с рефлексами (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (2θ = 10,0 град).

Сухие прекурсоры трех- и четырехкомпонентного образцов, полученные методом распылитель-

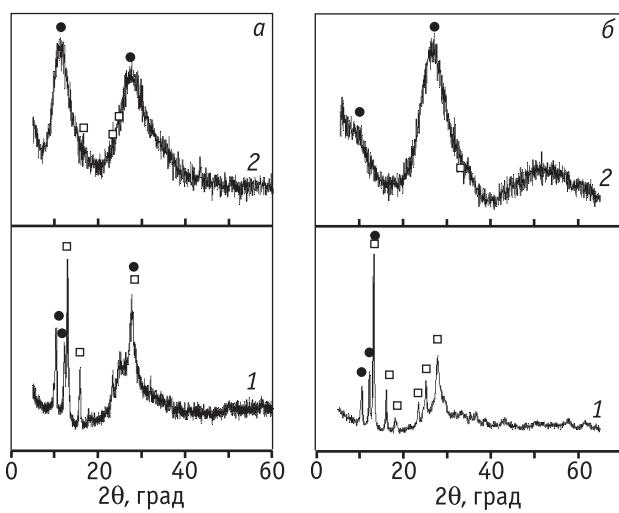


Рис. 2. Рентгенограммы Mo—V—Te (a) и Mo—V—Te—Nb (б) сухих прекурсоров: 1 – выпаренные, 2 – распыленные образцы; ● – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>, □ – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)

ной сушки, рентгеноаморфны. На рентгенограмме Mo—V—Te прекурсора (рис. 2, a, рентгенограмма 2), наблюдается два широких размытых гало при углах 2θ ≈ 10–13 и 26–27 град. На рентгенограмме Mo—V—Te—Nb прекурсора (рис. 2, б, рентгенограмма 2) — три размытых гало при углах 2θ ≈ 10, и 26–27 и 50–55 град. Гало в области 2θ = 10,5–13 и 26–27 град. характеризуют слабо окристаллизованные гетерополисоединения андерсенова типа [9, 10].

На рис. 3 представлены инфракрасные спектры сухих прекурсоров.

В ИК спектрах Mo—V—Te-образцов, независимо от способа сушки, присутствуют полосы

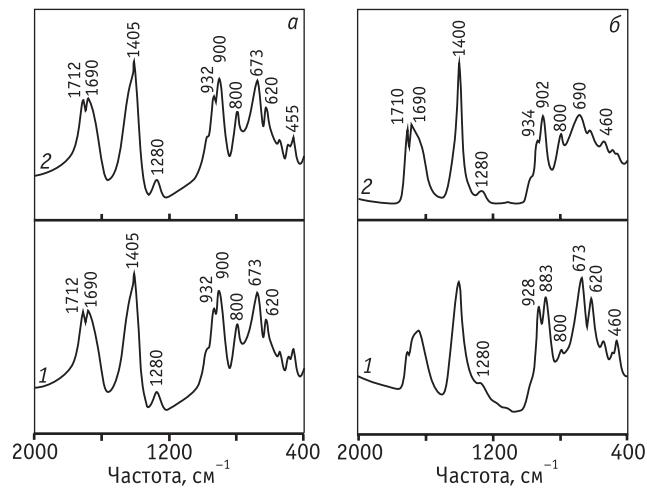


Рис. 3. ИК спектры Mo—V—Te (a) и Mo—V—Te—Nb (б) сухих прекурсоров: 1 – выпаренные, 2 – распыленные образцы (числа – п.п., см<sup>-1</sup>)

Таблица 1

**Химический состав и относительное содержание соединений и несвязанных элементов в сухих прекурсорах**

Образец	Способ сушки	Химический состав сухого прекурсора	Содержание соединения, %	Несвязанные элементы, %			
				Mo	V	Te	Nb
Mo—V—Te—0	Выпаривание	$Mo_1V_{0,26}Te_{0,23}O_x$ $Mo_1Te_{0,18}O_x$	87,3 9,1	0,2	2,4	1,0	—
	Распыление	$Mo_1V_{0,3}Te_{0,24}O_x$	97,2	2,1	0,5	0,2	—
Mo—V—Te—Nb—0	Выпаривание	$Mo_1V_{0,29}Te_{0,15}O_x$	83,0	2,0	0,5	7,3	7,3
	Распыление	$Mo_1V_{0,28}Te_{0,22}Nb_{0,07}O_x$	91,0	3,0	1,0	1,6	3,2

поглощения (п.п.) 1405, 932, 900, 673 и 620  $\text{cm}^{-1}$ , аналогичные наблюдаемым в гетерополисоединениях андерсенова типа [10], и п.п. 1720, 1690, 1280 и 800  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания C—O, C—O и C—C оксалат-иона. Введение ниобия в Mo—V—Te катализатор приводит к некоторым изменениям в ИК спектрах. Так, в ИК спектре Mo—V—Te—Nb прекурсора, полученного выпариванием, также присутствуют п.п., характерные для ГПА и оксалат-иона, однако относительная интенсивность п.п. последнего в данном случае заметно ниже.

ИК спектры Mo—V—Te—Nb аморфного прекурсора, полученного распылением, характеризуется уширением и высокочастотным сдвигом п.п. ГПА.

Химический состав и относительное содержание соединений, образующихся в прекурсорах после сушки Mo—V—Te раствора и Mo—V—Te—Nb суспензии, исследован методом дифференцирующего растворения (табл. 1).

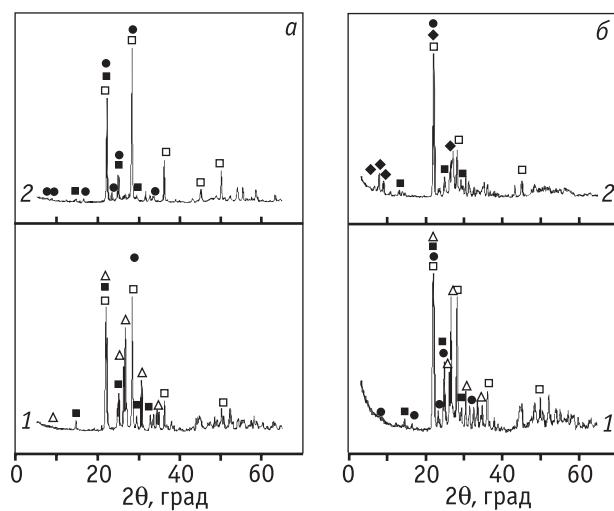
Трехкомпонентный образец, полученный выпариванием, содержит тройное  $Mo_1V_{0,26}Te_{0,23}O_x$  и бинарное  $Mo_1Te_{0,18}O_x$  оксидные соединения в соотношении 9:1. Mo—V—Te-прекурсор, полученный методом распылительной сушки, содержит более 90 % химического соединения состава  $Mo_1V_{0,29}Te_{0,15}O_x$  и не вошедшие в это соединение свободные элементы. Кристаллический Mo—V—Te—Nb-прекурсор, полученный методом выпаривания, как и тройной предшественник, содержит 83 %  $Mo_1V_{0,29}Te_{0,15}O_x$  соединения. Весь Nb, а также часть V и Te в этом образце остаются в несвязанном состоянии.

Аморфный Mo—V—Te—Nb-прекурсор, полученный распылительной сушкой, содержит более 90 % четырехкомпонентного соединения  $Mo_1V_{0,28}Te_{0,22}Nb_{0,07}O_x$ . Наличие Nb в составе гете-

рополисоединения — отличительная особенность, обусловленная методом сушки.

**Характеристики катализаторов после высокотемпературной термообработки.** Высокотемпературное прокаливание тройных образцов проводили при 550 °C и четырехкомпонентных при 600 °C в потоке He. Рентгенограммы катализаторов представлены на рис. 4.

Прокаленные катализаторы хорошо окристаллизованы. Mo—V—Te и Mo—V—Te—Nb-катализаторы, полученные методом выпаривания, после термообработки являются многофазными и содержат фазы M2 ( $2\theta = 22,1, 28,2, 36,2, 45,2, 50,0$  град.) [11, 12],  $TeMo_5O_{16}$  ( $2\theta = 8,8, 21,76, 26,22, 26,62, 30,5, 34,43$  град.) [ICDD PDF-2 31-874],  $Mo_{5-x}(V/Nb)_xO_{14}$  ( $2\theta = 7,74, 8,66, 12,26, 16,46, 22,26, 23,34, 24,94, 28,16$ ,



**Рис. 4.** Рентгенограммы Mo—V—Te (a) и Mo—V—Te—Nb (б) прокаленных катализаторов: 1 – выпаренные, 2 – распыленные образцы, ◆ – M1-фаза, □ – M2-фаза, ● –  $Mo_{5-x}(V/Nb)_xO_{14}$ , △ –  $TeMo_5O_{16}$ , ■ –  $V_{0,95}Mo_{0,97}O_5$

31,54, 33,67 град.) [ICDD PDF-2 58-788] и  $V_{0,95}Mo_{0,97}O_5$  ( $2\theta = 14,63, 21,98, 24,99, 26,59, 29,55, 33,54$  град.) [13], (рис. 4, рентгенограммы 1).

Катализаторы, полученные методом распыления, более однородны по фазовому составу. Так, Mo—V—Te-катализатор содержит около 75 % фазы M2, а Mo—V—Te—Nb — около 75 % фазы M1 ( $2\theta = 6,6, 7,9, 8,9, 22,1, 27,2$  град.) [14, 15].

На рис. 5 приведены электронно-микроскопические изображения частиц прокаленного трехкомпонентного катализатора, полученного распылительной сушкой. Mo—V—Te оксидный образец в основном содержит частицы, близкие по структуре к фазе M2.

Электронная микродифракция с рефлексами, нм:  $d_{201} = 0,334$ ,  $d_{400} = 0,294$  и  $d_{401} = 0,266$  типична для фазы M2. Методом ПЭМ обнаруживается также фаза M1, характеризующаяся рефлексами, нм:  $d_{140} = 0,632$ ,  $d_{280} = 0,314$ ,  $d_{560} = 0,303$ . Эта фаза не выявляется РФА, что может свидетельствовать о ее низком (менее 5 %) содержании в образце. Присутствуют также частицы состава  $Mo_{1,00}V_{0,83}Te_{0,03}$  в незначительном количестве ( $> 3$ -мкм) частицы  $Mo_{1,00}V_{0,18}Te_{0,03}$  с повышенным содержанием Mo.

На рис. 6 приведены электронно-микроскопи-

ческие изображения частиц прокаленного четырехкомпонентного катализатора, полученного распылительной сушкой.

Электронная микродифракция с рефлексами, нм:  $d_{001} = 0,400$ ,  $d_{400} = 0,310$  и  $d_{401} = 0,240$  характерна для фазы M2. Рефлексы, нм:  $d_{110} = 0,166$ ,  $d_{220} = 0,830$ ,  $d_{330} = 0,653$ ,  $d_{550} = 0,332$  характеризуют фазу M1. По данным EDX состав фазы M1 соответствует  $Mo_{1,00}V_{0,22}Te_{0,18}Nb_{0,18}$ , а фазы M2 —  $Mo_{1,00}V_{0,36}Te_{0,22}Nb_{0,38}$ . Состав указанных фаз тройного и четырехкомпонентного катализатора, определенный методом ПЭМ, близок к стехиометрии, выявленной дифференцирующим растворением (см. табл. 1). Повышенное содержание ниобия в фазе M2 мы связываем с тем, что интегральный EDX спектр снимается с широкой области образца, и не исключается возможность попадания в область анализа частиц других фаз.

Прокаливание кристаллических прекурсоров, полученных выпариванием, приводит к неоднородному составу, включающему несколько фаз, но не содержащему фазу M1. При прокаливании рентгеноаморфных прекурсоров, полученных распылительной сушкой, образуются в основном фазы M1 и M2. Важно для образования фазы M1 вхождение Nb в структуру ГПС, что осуществляется только при распылительной сушке.

**Каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропана.** Характеристики сравнивали при времени контакта 2 с. В табл. 2 — удельная поверхность образцов, степень превращения пропана, селективность и константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению первого порядка.

Основными продуктами селективного превращения пропана на Mo—V—Te- и Mo—V—Te—Nb-катализаторах являются пропилен и акрилонитрил. Суммарная селективность по этим продуктам составляет более 70 %. Изменение соотношений селективностей по пропилену и нитрилу в сторону нитрила с увеличением степени превращения пропана связано с последовательным, через промежуточный пропилен, механизмом образования нитрила [16]. Mo—V—Te—Nb-образец является наиболее селективным, принимая во внимание самую низкую селективность по  $CO_x$  при самой высокой конверсии пропана.

Тройные Mo—V—Te-образцы, полученные методом выпаривания и распылительной сушки, мало различаются по активности. Введение ниобия в Mo—V—Te систему приводит к значительному увеличению активности. При этом, метод синтеза

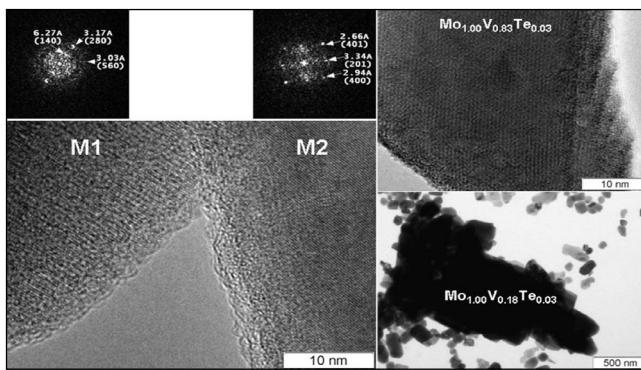


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения тройного катализатора

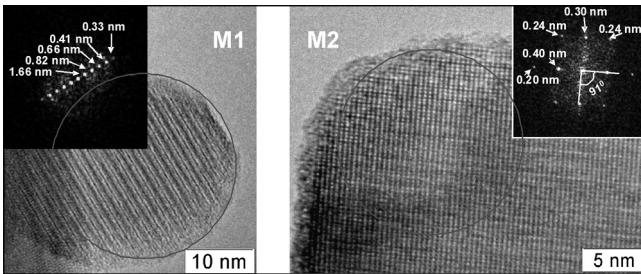


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения частиц фаз M1 и M2 в четырехкомпонентном катализаторе

Таблица 2

**Каталитические свойства Mo—V—Te- и Mo—V—Te—Nb-катализаторов (температура реакции 420 °С; состав исходной смеси: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : NH<sub>3</sub> : воздух = 1 : 1,2 : 15; объемная скорость 5,4 л/ч; объем катализатора 3 мл)**

Состав катализатора <sup>*1</sup>	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Конверсия пропана, %	Селективности, % <sup>*3</sup>			<i>k</i> , 10 <sup>-7</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с) <sup>*1</sup>
			C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
Mo <sub>1</sub> V <sub>0,26</sub> Te <sub>0,21</sub> <sup>*2</sup> (вып.)	5,4	2,4	26,2	47,6	19,0	1,1
Mo <sub>1</sub> V <sub>0,3</sub> Te <sub>0,17</sub> (расп.)	8,5	4,1	33,7	40,0	17,0	1,2
Mo <sub>1</sub> V <sub>0,3</sub> Te <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,12</sub> (вып.)	5,4	20,0	55,0	18,0	22,0	10,2
Mo <sub>1</sub> V <sub>0,3</sub> Te <sub>0,12</sub> Nb <sub>0,12</sub> (расп.)	7,3	60,0	66,4	4,0	15,5	31,3

<sup>\*1</sup> После прокаливания.  
<sup>\*2</sup> Снижение содержания теллура в образцах после прокаливания обусловлено его летучестью при высокой температуре.  
<sup>\*3</sup> Другие продукты – ацетонитрил и синильная кислота.

Mo—V—Te—Nb-образца оказывает сильное влияние на активность четырехкомпонентного катализатора. Так, катализатор, синтезированный методом распылительной сушки, в 3 раза активнее образца, полученного выпариванием.

Разница в каталитических свойствах четырехкомпонентных образцов обусловлены различием их фазового состава. В мало активном образце наблюдаются гексагональная M2, TeMo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, V<sub>0,95</sub>Mo<sub>0,97</sub>O<sub>5</sub> и Mo<sub>5-x</sub>(V/Nb)<sub>x</sub>O<sub>14</sub> фазы. В наиболее активном и селективном Mo—V—Te—Nb-образце основной является фаза M1. Таким образом, метод сушки оказывает значительное влияние на фазовый состав конечного Mo<sub>1</sub>V<sub>0,3</sub>Te<sub>0,23</sub>Nb<sub>0,12</sub> оксидного катализатора и, в результате, на каталитические свойства.

Разный механизм формирования фазового состава четырехкомпонентных катализаторов, синтезированных выпариванием или распылительной сушкой, определяется разной химической природой соответствующих твердых прекурсоров. Присутствие гетерополииона андерсенова типа обнаружено в твердых прекурсорах, синтезированных как выпариванием, так и распылительной сушкой. Однако образование гетерополиационов с разным химическим составом зависит от способа синтеза. Только методом распылительной сушки возможно получить четырехкомпонентное гетерополисоединение. Конечный катализатор, полученный после высокотемпературной термообработки такого прекурсора, содержит фазы M1 и M2 в соотношении 3 : 1, что соответствует соотношению фаз в наиболее активных и селективных катализаторах окисления и окислительного аммонолиза пропана [3]. Способ

синтеза катализаторов методом распылительной сушки обеспечивает надежную воспроизводимость фазового состава и каталитических свойств.

## Заключение

Метод сушки жидкого прекурсора существенно влияет на фазовый состав Mo<sub>1</sub>V<sub>0,3</sub>Te<sub>0,23</sub>(Nb<sub>0,12</sub>) оксидных катализаторов и, как следствие, на каталитическую активность образцов. Механизмы формирования фазового состава в образцах, синтезированных выпариванием или распылительной сушкой, определяются разной химической природой соответствующих твердых прекурсоров. Прекурсоры, полученные выпариванием, содержат трехкомпонентное гетерополисоединение, независимо от наличия в образце Nb. В распыленном четырехкомпонентном образце Nb входит в гетерополисоединение, и это определяет фазообразование при последующей термообработке.

Гексагональная фаза M2, фазы TeMo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, V<sub>0,95</sub>Mo<sub>0,97</sub>O<sub>5</sub> и Mo<sub>5-x</sub>(V/Nb)<sub>x</sub>O<sub>14</sub> присутствуют в образцах полученных выпариванием, а также в тройном катализаторе, синтезированном распылительной сушкой. В четырехкомпонентном катализаторе, полученном методом распылительной сушки, присутствуют орторомбическая M1 и гексагональная M2 фазы.

Различия в каталитических свойствах связаны с разными фазовыми составами катализаторов. Лучший катализатор содержит две основные фазы — орторомбическую M1 и гексагональную M2 в соотношении 3 : 1. Способ синтеза катализаторов

распылительной сушкой обеспечивает требуемые физико-химические характеристики катализатора (удельную поверхность и фазовый состав), определяющие высокие активность и селективность в реакции селективного превращения пропана.

*Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».*

## Литература

1. Pat. 5049692 (US) assigned to Mitsubishi chemical Co. / M. Hatano, A. Kayou. 1991.
2. Ushikubo T., Oshima K., Kayou A. et al. // J. Catal. 1997. Vol. 169, P. 394–396.
3. Graselly R.K., Burrington J.D., Buttrey D.J. et al. // Top. Catal. 2003. Vol. 23. P. 5–22.
4. Holmberg J., Grasselli R.K., Andersson A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 270. P. 121–134.
5. Pat. 962 253 A2 (EP) assigned to Rohm & Haas / M. Lin, L.M. Linsen 1999.
6. Botella P., Lopez-Nieto J.M., Solsona B., Martinez-Arias A. // Catalysis Letters. 2001. Vol. 74. P. 3–4.
7. Watanabe H., Koyasu Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 194–195 P. 479–485.
8. Malakhov V.V., Vasilyeva I.G. // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77, P. 350–372..
9. Evans Jr.H.T. // Acta. cryst. Sec.B 1974. Vol. 30. P. 2095.
10. Botto I.L., Cabello C.I., Thomas H.J. // Materials Chemistry and Physics 1997. Vol. 47. P.37–45
11. Ushikubo T., Oshima K., Kayo A., Hatano M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. Vol. 112. P. 473–480.
12. Garcia-Gonzalez E., Lopez-Nieto J.M., Botella P., Gonzalez-Calbet J.M. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 4416–4421.
13. Плясова Л.М., Соловьев Л.П., Крюкова Г.Н. и др. // Журнал структурной химии. 1991. Т. 32. С. 110–115.
14. Myrayama H., Vitry D., Ueda W. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 318. P. 137–142.
15. De Santo P. Jr., Buttrey D.J., Graselli R.K. et al. // Top. Catal. 2003. Vol. 23. P. 23–38.
16. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A. et al. // Catalysis Today 2009. Vol. 144. P. 312–317.

УДК 544.478.13:41

# РАЗРАБОТКА СТРУКТУРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ $O_2$ ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ NO

© 2010 г. С.А.Соловьев,  
П.И.Кириенко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев

## Введение

В технологическом процессе синтеза гидроксиламинсульфата используют NO, получаемый каталитическим окислением  $NH_3$  кислородом на Pt-катализаторе [1]. При снижении температуры газовой смеси после катализатора непрореагировавший кислород участвует в побочной реакции  $NO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow \leftrightarrow NO_2$ , уменьшающей выход целевого продукта. По-

этому для удаления остаточного кислорода проводят его каталитическое гидрирование, позволяющее снизить концентрацию  $O_2$  на 70–75 %, при 280–350 °C на гранулированном Ag–Mn-катализаторе, содержащем 5–6 мас.% AgO [2]. Такой катализатор обладает достаточной активностью и селективностью в реакции восстановления кислорода водородом в присутствии NO, но он термически нестабилен и не пригоден для гидрирования кислорода при повышенных температурах (400–530 °C), что позволяет уменьшить вклад реакции взаимодействия NO с  $O_2$  и снизить потери NO в усовершенствованных технологических схемах

**Соловьев С.А.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник.  
Тел.: 8(044) 525-66-70. E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua.

**Кириенко П.И.** – аспирант. Тел.: 8(044)525-67-75.  
E-mail: Pavlo\_Kirienko@ukr.net.