

УДК 541.18.02:(542.973+661.862.22)

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

**ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ ФАЗЫ МОЛИБДАТА АЛЮМИНИЯ
ПРИ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯХ ОКСО-КОМПЛЕКСОВ Mo (VI) НА
ПОВЕРХНОСТИ MoO₃/γ-Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ**

Алюмомолибденовые (АМ) катализаторы и родственные им системы на основе молибденсодержащих композиций (алюмокобальтмолибденовые, алюмоникельмолибденовые и т.д.) широко применяются в целом ряде процессов переработки углеводородов (гидроочистка, гидрокрекинг, риформинг, изомеризация, полимеризация, метатезис дегидрирование и др.) [1-3]. Устойчивость этих катализаторов к высокотемпературным воздействиям реакционной среды (особенно на стадиях окислительной регенерации) во многом зависит от того влияния, которое оказывает нанесенный оксид молибдена (VI) на фазовые превращения в алюмооксидном носителе. Хорошо известно [4-9], что MoO₃, обладающий минерализующими свойствами, способствует ускорению фазовых переходов γ-Al₂O₃ в высокотемпературные δ-, θ- и α-модификации Al₂O₃, что одновременно сопровождается интенсивным спеканием частиц катализатора, потерей его поверхности и соответственно каталитической активности. Помимо этого, в ходе высокотемпературной обработки АМ-систем протекают также процессы уноса активного компонента с поверхности катализатора [в виде паров MoO₃ или MoO₂(OH)₂] и образования малоактивных объемных фаз – Al₂(MoO₄)₃ (молибдата алюминия) и оксида молибдена (VI) [4-13]. Большое влияние на все эти процессы оказывают добавки оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [10,11,14-17], которые часто вводят в состав алюмомолибденовых систем с целью повышения стабильности их работы, а также улучшения селективности и подавления побочных реакций (например, при дегидрировании углеводородов). Поэтому глубокое понимание и своевременное принятие мер по предотвращению подобных нежелательных процессов является обязательным условием успешной эксплуатации каталитических систем на алюмомолибденовой основе.

В настоящей работе с целью более подробного исследования термостабильности MoO₃/γ-Al₂O₃-катализаторов (как непротитированных, так и протитированных оксидом натрия) в высокотемпературных условиях нами были изучены процессы фазообразования в алюмомолибденовых системах в ходе их термообработки на воздухе в температурно-программированном режиме и при фиксированных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Две серии алюмомолибденовых катализаторов, содержащих 0-25 масс.% MoO₃, были приго-

товлены методом «сухой» пропитки промышленного γ-Al₂O₃ (А-64; S = 200 м²/г) и θ-Al₂O₃¹ водными растворами рассчитанных количеств (NH₄)₂Mo₂O₇ с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) импрегнатов на воздухе. Часть из катализаторов, полученных на основе γ-Al₂O₃, затем промотировалась 0,5-2 масс.% Na₂O путем пропитки АМ-композиций растворами Na₂CO₃ с последующей термической обработкой импрегнатов, аналогичной той, которая применялась при синтезе MoO₃/γ-Al₂O₃-образцов (АМН-катализаторы). Еще одна серия образцов была получена прокаливанием на воздухе исходного γ-Al₂O₃ (А-64) и 15 % MoO₃/γ-Al₂O₃-катализатора (без добавок и с добавками 2 масс.% Na₂O) при температурах 800 и 1000°C в течение 6 ч. Кроме того, в качестве сравнения был синтезирован молибдат алюминия, который готовился осаждением из смеси водных растворов рассчитанных количеств димолибдата аммония и Al(NO₃)₃ (марки «ч.д.а») с последующим выпариванием и сушкой (120°C, 4 ч) осадка и прокаливанием его на воздухе при 600°C в течение 6 ч; структура полученного Al₂(MoO₄)₃ была затем подтверждена рентгенографически. Дериватограммы исследуемых катализаторов регистрировались на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия) в интервале температур 20-1000°C (линейная скорость нагрева – 10°C/мин; навеска образца – 0,5-0,7 г; в качестве эталона сравнения использовался прокаленный при 1200°C α-Al₂O₃). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов был выполнен на дифрактометре HZG-4,0 (Германия). Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного CuK_α-излучения (Ni-фильтр); ускоряющее напряжение составляло 30-35 кВ; ток на трубке – 10-20 мА. При проведении фазового анализа полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей рентгеновских рефлексов (I/I₀) сопоставлялись с известными табличными данными (американская база рентгенометрических данных ICDD PDF-2 Database [18]). Удельная поверхность катализаторов измерялась методом тепловой десорбции азота (или аргона) с использованием эталонов сравнения (пористых

¹ θ-Оксид алюминия был получен прокаливанием на воздухе при 1000°C (12 ч) гранул исходного γ-Al₂O₃ (А-64); структура образовавшейся θ-фазы затем была подтверждена рентгенографически.

материалов с известной поверхностью) по методике [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1-7 и на рис. 1-5.

Фазовый состав АМ- и АМН-катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при 600°C. Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 1), в АМ- и АМН-катализаторах, содержащих < 13 масс.% MoO_3 , как и у исходного носителя, наблюдаются только линии шпинельной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($dln = 1,393; 1,973; 2,281$ и $2,382 \text{ \AA}$ [JCPDS 10-425]); при концентрациях $\text{MoO}_3 \geq 13$ масс.% на рентгенограммах АМ-образцов дополнительно появляются рефлексы с $dln = 3,400; 3,675; 3,800; 3,830; 4,020; 4,260 \text{ \AA}$, которые свидетельствуют об образовании фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [JCPDS 23-764]. При концентрациях MoO_3 выше 13 масс.% интенсивность линий фазы молибдата алюминия быстро растет, но параметр кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при этом не меняется; не наблюдается

также заметного уширения или изменения интенсивности сигналов шпинельной фазы (табл. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что при нанесении MoO_3 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ твердых растворов оксида молибдена (VI) в решетке γ -оксида алюминия, по видимому, не образуется. Кроме того, результаты исследований показывают также (табл. 1), что промотирование АМ-катализаторов ~ 2 масс.% Na_2O практически не влияет на их фазовый состав; это согласуется с литературными данными [14-17]. Допуская, что размер площадки, занимаемой молекулой MoO_3 в нанесенных $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, составляет ~ $20\text{-}22 \text{ \AA}^2$ [13,20], и зная удельную поверхность этих образцов, легко вычислить предельное количество MoO_3 , которое могло бы быть распределено в виде монослоя по поверхности носителя в исследуемых катализаторах. Так, в случае образца АМ-13 эта величина составляет ~ 14,95 масс.% MoO_3 , а в случае образца АМН-13 – ~ 13,97 масс.% MoO_3 . Таким образом, номинальная концентрация MoO_3 в указанных образцах (~ 13 масс.%) приблизительно соот-

Таблица 1. Характеристики х% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и 2% Na_2O -х% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (АМ- и АМН-системы), прокаленных при 600°C (6 ч)

Катализатор	Содержание (масс.%)			$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	I (отн. ед.)		Фазовый состав
	Al_2O_3	MoO_3	Na_2O		$I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ *	$I_{\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3}$ **	
Алюмомолибденовые катализаторы (АМ)							
АМ-0	100	0	0	180	1,00	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМ-5	95	5	0	160	1,00	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМ-10	90	10	0	152	0,97	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМ-13	87	13	0	135	0,95	0,02	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМ-15	85	15	0	125	0,95	0,04	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМ-20	80	20	0	112	0,90	0,10	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМ-25	75	25	0	101	0,91	0,17	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	19,11	80,89	0	0,83	–	1,00	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
Алюмомолибденнатриевые катализаторы (АМН)							
АМН-0	98	0	2	175	1,12	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМН-1	97	1	2	172	1,07	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМН-5	93	5	2	170	1,10	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМН-10	88	10	2	155	0,95	0,00	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
АМН-13	85	13	2	120	0,97	0,01	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; сле- ды $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМН-15	83	15	2	108	0,95	0,02	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМН-20	78	20	2	87	1,00	0,06	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
АМН-25	73	25	2	58	1,00	0,09	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

* Интенсивность рефлекса (440) шпинельной фазы ($d \sim 1,39 \text{ \AA}$) γ -оксида алюминия в пересчете на 1 г Al_2O_3 в катализаторе, нормированная по интенсивности рефлекса (440) в чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

** Интенсивность рефлекса (310) фазы молибдата алюминия ($d \sim 3,80 \text{ \AA}$) в пересчете на 1 г катализатора, нормированная по интенсивности рефлекса (310) в чистом $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Таблица 2. Характеристики x% MoO₃/θ-Al₂O₃-катализаторов, прокаленных при 600°C (6 ч)

Катализатор	Содержание (масс.%)		I _{Al₂(MoO₄)₃} (отн. ед.) ^a	Фазовый состав
	Al ₂ O ₃	MoO ₃		
θ-Al ₂ O ₃	100	0	0,00	θ-Al ₂ O ₃
5% MoO ₃ /θ-Al ₂ O ₃	95	5	0,05	θ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃
10% MoO ₃ /θ-Al ₂ O ₃	90	10	0,13	θ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃
15% MoO ₃ /θ-Al ₂ O ₃	85	15	0,20	θ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃
20% MoO ₃ /θ-Al ₂ O ₃	80	20	0,45	θ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃
25% MoO ₃ /θ-Al ₂ O ₃	75	25	0,59	θ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃
Al ₂ (MoO ₄) ₃	19,11	80,89	1,00	Al ₂ (MoO ₄) ₃

^a Интенсивность рефлекса (310) фазы молибдата алюминия ($d \sim 3,80 \text{ \AA}$) в пересчете на 1 г катализатора, нормированная по интенсивности рефлекса (310) в чистом Al₂(MoO₄)₃.

Таблица 3. Фазовый состав и удельная поверхность алюмооксидного носителя и АМ-катализатора на его основе с добавками и без добавок Na₂O после термообработки в течение 6 ч на воздухе при различных температурах

Катализатор	Удельная поверхность (м ² /г) при температуре (°C)			Фазовый состав при температуре (°C)		
	600	800	1000	600	800	1000
γ-Al ₂ O ₃	180	145	57	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃
2% Na ₂ O/γ-Al ₂ O ₃	175	150	73	γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃
15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	126	24	1,27	γ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃	δ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃	α-Al ₂ O ₃
2% Na ₂ O-15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	97	9	1,79	γ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃	δ-Al ₂ O ₃ ; Al ₂ (MoO ₄) ₃	α-Al ₂ O ₃

ветствует ее предельному значению (~ 14-15 масс.%), необходимому для монослойного покрытия поверхности носителя оксидом молибдена (VI). О завершении образования монослоя MoO₃ в этих катализаторах свидетельствует и появление объемной фазы Al₂(MoO₄)₃ при содержаниях MoO₃ ≥ 13 масс.% (табл. 1).

Фазовый состав АМ-катализаторов на основе θ-Al₂O₃, прокаленных при 600°C. В отличие от АМ-образцов на основе γ-Al₂O₃, в АМ-катализаторах, синтезированных на основе θ-Al₂O₃ и прокаленных при 600°C, объемная фаза молибдата алюминия появляется уже при 5

Таблица 4. Результаты термического анализа высушенных при 120°C (4 ч) x% MoO₃/γ-Al₂O₃-катализаторов

Катализатор	T ^(экзо) ₇₀₀₋₉₀₀ ^{a)} (°C)	I ₇₀₀₋₉₀₀ ^{b)} (усл. ед.)	T ^(эндо) ₉₀₀₋₉₆₀ ^{c)} (°C)	I ₉₀₀₋₉₆₀ ^{d)} (усл. ед.)	Δm/m ₇₀₀₋₁₀₀₀ ^{e)} (%)
0% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	отс.	—	отс.	—	1,20
5% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	910	15	отс.	—	1,40
10% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	820	75	отс.	—	1,60
13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	780	120	960	20	1,80
15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	770	108	940	53	2,27
18% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	720	70	900	56	2,60
20% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	695	33	910	58	2,87
25% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	отс.	—	900	63	4,80
Al ₂ (MoO ₄) ₃	отс.	—	960	222	29,00

^{a)} Температура экстремума экзоэффекта в области 700-900°C;

^{b)} Интенсивность экзоэффекта (площадь пика) в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

^{c)} Температура экстремума эндоэффекта в области 900-960°C;

^{d)} Интенсивность эндоэффекта (площадь пика) в области 900-960°C, отнесенная к 1 г образца.

^{e)} Относительная потеря массы в интервале 700-1000°C

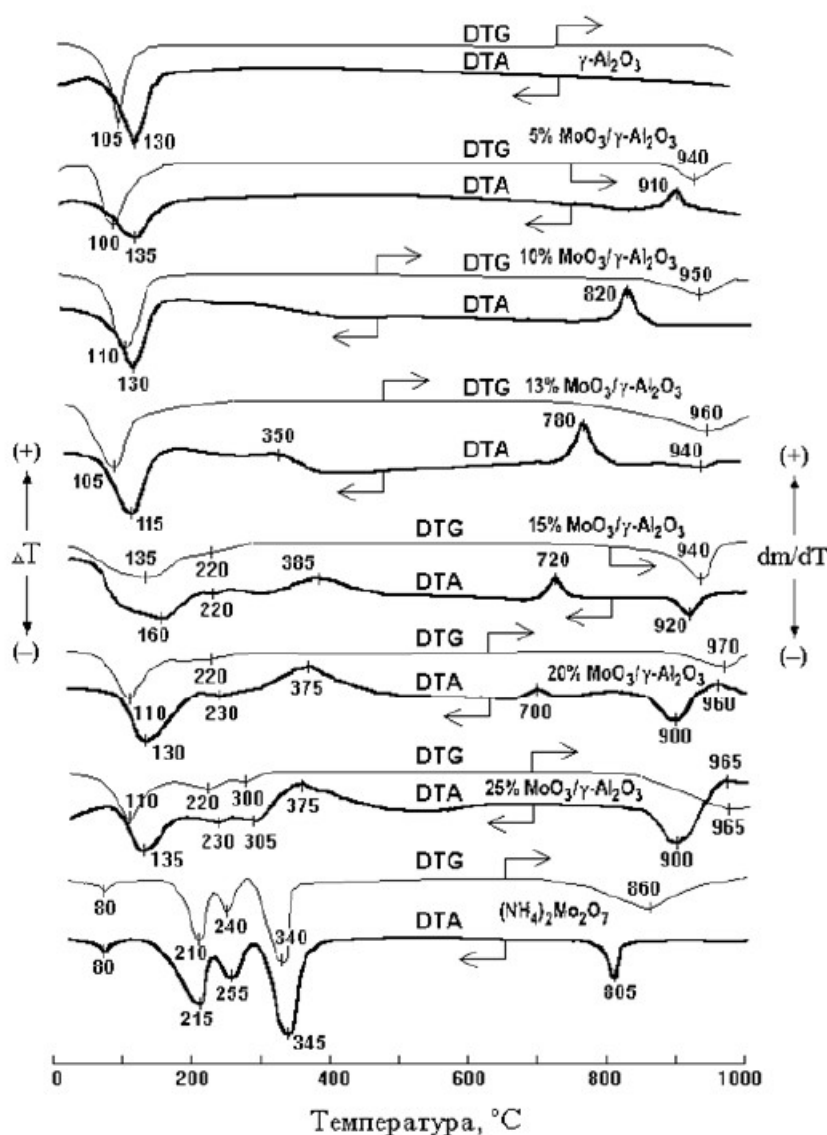


Рис. 1. Дериватогаммы высушенных при 120 °С (4 ч) образцов $x\%$ $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (скорость нагрева - 10 °С/мин); для сравнения приведена также дериватогамма образца димолибдата аммония.

масс.% MoO_3 (табл. 2).

При этом относительная интенсивность линий $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ на рентгенограммах $\text{MoO}_3/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов значительно выше, чем на рентгенограммах $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов, содержащих такое количество нанесенного MoO_3 (ср. табл. 1 и 2). Как и в случае АМ-композиций на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с увеличением содержания MoO_3 в $\text{MoO}_3/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцах, на их рентгенограммах не наблюдалось заметных изменений в положении, интенсивности и ширине рефлексов $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что указывает на отсутствие твердых растворов оксида молибдена (VI) в решетке θ -оксида алюминия в синтезированных нами $\text{MoO}_3/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах.

Фазовый состав АМ- и АМН-катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при 800 и 1000 °С. Термообработка при 800 °С исходного носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), как с добавками, так и без добавок Na_2O , способствовала некоторому падению

его удельной поверхности, но не приводила к изменению его фазового состава (табл. 3). Однако, в АМ- и АМН-катализаторах, содержащих ~ 15 масс.% MoO_3 , γ -оксид алюминия после прокаливания при 800 °С переходил в δ -фазу ($d_{111} = 2,73; 2,59; 2,44; 2,28; 2,01; 1,99; 1,95; 1,54; 1,40$ и $1,39 \text{ \AA}$ [JCPDS 46-1131]); одновременно с этим резко снижалась удельная поверхность образцов (табл. 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что в присутствии MoO_3 фазовые переходы в γ -оксиде алюминия ($\gamma \rightarrow \delta, \theta$), обычно наблюдаемые (для исходного носителя) при $T > 900^\circ\text{C}$ [2], протекают при прокаливании алюмомолибденовых образцов уже при $T \sim 800^\circ\text{C}$. Кроме того, отмечался заметный рост интенсивности рефлексов молибдата алюминия, что свидетельствовало об увеличении его содержания и/или большей степени его кристалличности по сравнению с аналогичными об-

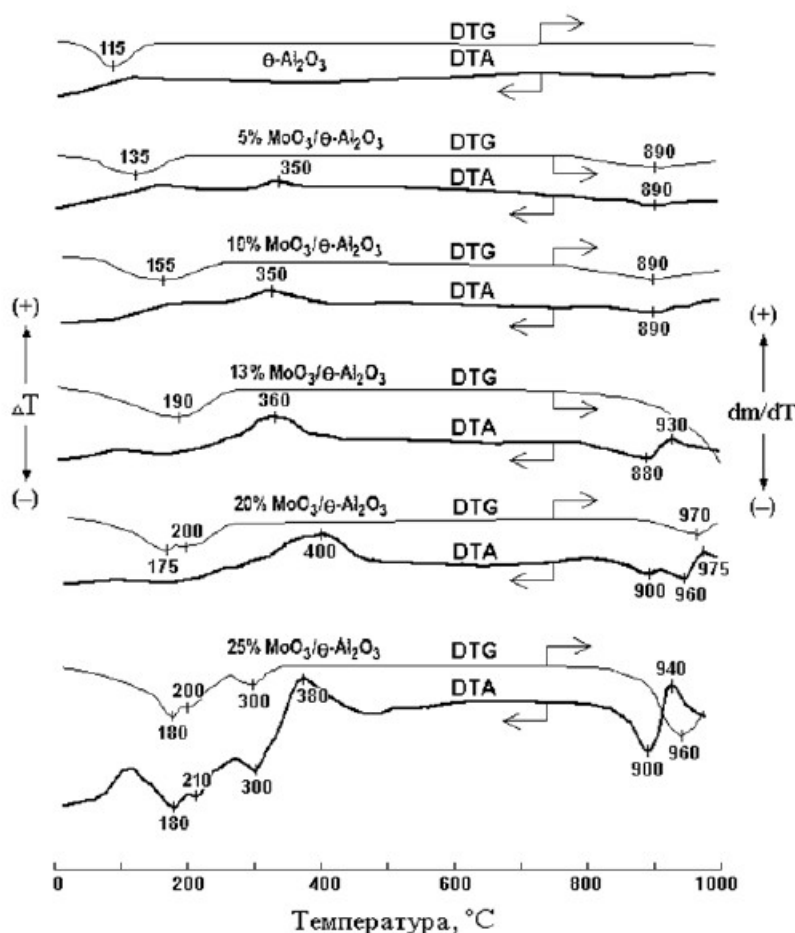


Рис. 2. Дериватограммы высушенных при 120°C (4 ч) образцов алюмомолибденовых катализаторов с различным содержанием MoO_3 , синтезированных на основе $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (скорость нагрева - 10°C/мин).

разцами, прокаленными при 600°C. Прокаливание при 1000°C приводит к еще более резким изменениям в структуре катализаторов (табл. 3). Исходный носитель после термообработки при 1000°C имел структуру $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d/n = 2,85; 2,72; 2,56; 2,44; 2,31; 2,02; 1,90; 1,80; 1,54; 1,45; 1,40$ и $1,39 \text{ \AA}$ [JCPDS 11-517]), а его удельная поверхность при этом значительно уменьшилась. В АМ- и АМН-катализаторах, прокаленных при 1000°C, фаза $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ отсутствовала; на рентгенограммах этих образцов наблюдались рефлексы только корундовой фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более того, эти образцы имели очень низкую удельную поверхность.

Термический анализ непрокаленных АМ-катализаторов. Результаты термического анализа непрокаленных $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиций (т.е. образцов, полученных после нанесения молибденового компонента на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и стадии сушки при 120°C) приведены на рис. 1 и в табл. 4.

Дериватограммы высушенных при 120°C $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, содержащих < 5 масс.% MoO_3 , по внешнему виду мало чем отличались от дериватограммы исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1). На этих дериватограммах наблюдался лишь один эндозффект с потерей массы в области ~ 90-

130°C, обусловленный удалением адсорбированной воды. При содержаниях $\text{MoO}_3 > 5$ масс.% дополнительно появляются два экзозффекта без потери массы в области 350-400 и 700-900°C, а выше 10 масс.% MoO_3 - эндозффекты с потерей массы при 200-230 и ~ 300-305°C, обусловленные разложением нанесенной соли молибдена (VI), а также эндозффект с потерей массы в области 900-960°C (рис. 1). С ростом концентрации MoO_3 интенсивность эфффектов в области 350-400 и 900-960°C возрастает, тогда как интенсивность экзотерма в области 700-900°C проходит через максимум в области 13-15 масс.% MoO_3 , после чего падает (вплоть до полного исчезновения для АМ-образца с 25 масс.% MoO_3). Одновременно с изменением интенсивности экзозффекта в области 700-900°C, при повышении содержания MoO_3 наблюдается смещение положения его максимума в сторону более низких температур (от ~ 910°C для АМ-образца с 5 масс.% MoO_3 до ~ 700°C для АМ-катализатора с 20 масс.% MoO_3) (табл. 4).

С учетом данных рентгенофазового анализа АМ-катализаторов, прокаленных при температурах 600°C (см. табл. 1), а также литературных данных [12], экзозффект в области 350-400°C был

отнесен нами к образованию молибдата алюминия, $Al_2(MoO_4)_3$. Соответственно эндоэффект в области 900-960°C, очевидно, относится к плавлению кристаллической фазы молибдата алюминия, сопровождающемуся разложением этого соединения и испарением MoO_3 [7-12]. Такое отнесение подтверждается увеличением потери массы АМ-образцов в интервале 700-1000°C (табл. 4), а также увеличением интенсивности указанного эндотерма (в пересчете на 1 г катализатора) (табл. 4) и одновременным ростом интенсивности рефлексов $Al_2(MoO_4)_3$ на рентгенограммах прокаленных АМ-катализаторов (табл. 1) по мере повышения концентрации MoO_3 . Экзоэффект в области 700-900°C, на наш взгляд, связан с образованием молибдата алюминия из монослоя MoO_3 , и подробнее природа данного эффекта будет рассмотрена ниже.

На дериватограммах $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов с высоким содержанием молибдена (20 и 25 масс.% MoO_3) дополнительно проявляется экзоэффект с потерей массы в области ~ 960-965°C (рис. 1), который, с учетом данных РФА (табл. 3), по-видимому, обусловлен образованием фазы $\alpha-Al_2O_3$. Все перечисленные термические эффекты были необратимы, и при повторной записи дериватограмм они не наблюдались.

На дериватограммах непрокаленных АМ-катализаторов, синтезированных на основе $\theta-Al_2O_3$ (рис. 2), экзоэффект в области 700-900°C не наблюдался, что согласуется с результатами, полученными ранее Заки и др. [21]. Но в остальном дериватограммы АМ-катализаторов на основе $\theta-Al_2O_3$ практически не отличались от аналогичных дериватограмм $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -систем (рис. 1), с той лишь разницей, что экзоэффект образования $Al_2(MoO_4)_3$ (350-400°C) и эндоэффект с потерей массы в области ~ 900-960°C, связанный с его плавлением (и одновременным разложением), на дериватограммах $MoO_3/\theta-Al_2O_3$ -образцов начинали проявляться при меньших концентрациях молибдена (начиная с ~ 5 масс.% MoO_3) (рис. 2). Соответственно и рефлексы фазы молибдата алюминия на рентгенограммах образца $MoO_3/\theta-Al_2O_3$ -катализатора, прокаленного при 600°C, фиксировались уже при 5 масс.% MoO_3 . Кроме того, на дериватограммах непрокаленных $MoO_3/\theta-Al_2O_3$ -катализаторов наблюдался экзотерм в области 930-975°C (очевидно, аналогичный соответствующему экзоэффекту на термограммах $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -систем), обусловленный, как показал рентгенофазовый анализ образцов после термопрограммированного нагрева до 1000°C, образованием $\alpha-Al_2O_3$.

С увеличением времени прокаливания (при $T = 600^\circ C$) высушенных при 120 °C (4 ч) $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -образцов интенсивность экзоэффекта в области 700-900°C быстро снижается, особенно после 2-х-часовой термообработки (рис. 3). Одно-

временно с этим, по мере увеличения продолжительности прокаливания, на рентгенограммах данных образцов растет интенсивность наиболее сильного рефлекса ($d_{111} \sim 3,80 \text{ \AA}$ [JCPDS 23-764]), относящегося к фазе молибдата алюминия (рис. 3).

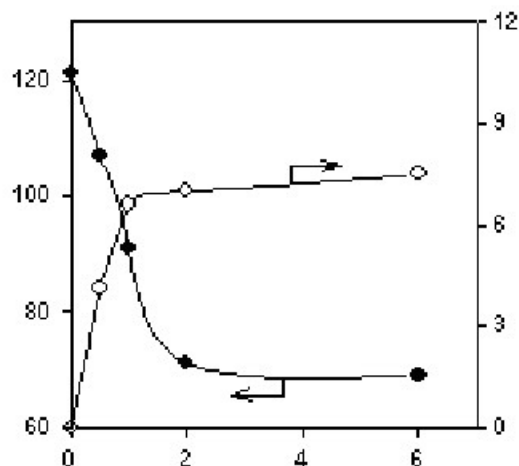


Рис. 3. Влияние времени прокаливания при $T = 600^\circ C$ на относительную интенсивность рефлексов фаз $Al_2(MoO_4)_3$ на рентгенограммах и экзоэффектов в области 700-900°C на термограммах 13% $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора.

Это указывает на тесную связь между процессами образования $Al_2(MoO_4)_3$ и экзоэффектами в области 700-900°C на дериватограммах $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -систем. Вместе с тем, каких-либо изменений фазового состава алюмооксидного носителя с увеличением времени термообработки $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов при 600°C нами не наблюдалось (т.е. полностью сохранялась структура γ -фазы оксида алюминия). Иными словами, экзоэффекты в области 700-900°C относятся, скорее, к процессам образования $Al_2(MoO_4)_3$, а не к фазовым переходам в Al_2O_3 .

Термический анализ АМ- и АМН-катализаторов, прокаленных при 600°C. Результаты термического анализа прокаленных при 600°C $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -систем приведены на рис. 4 и в табл. 5. На дериватограммах указанных образцов (рис. 4) проявлялись практически все те же термические эффекты, что и на дериватограммах аналогичных непрокаленных АМ-катализаторов. Однако, эндоэффекты в области 200-230 и ~ 300-305°C, связанные с разложением нанесенной соли молибдена (VI), как и экзоэффект в области 350-400°C (образование объемной фазы молибдата алюминия), на этих дериватограммах отсутствовали, что и следовало ожидать, учитывая условия прокаливании данных образцов ($T = 600^\circ C$, 6 ч). Отметим также, что эндоэффект плавления (и одновременного разложения) $Al_2(MoO_4)_3$ при ~ 950-

Таблица 5. Результаты термического анализа прокаленных при 600°C (6 ч) АМ-катализаторов с различным содержанием MoO₃

Катализатор	T ₇₀₀₋₉₀₀ ^{a)} (°C)	I ₇₀₀₋₉₀₀ ^{b)} (усл. ед.)	T ₉₅₀₋₉₇₀ ^{c)} (°C)	I ₉₅₀₋₉₇₀ ^{d)} (усл. ед.)	Δm/m ₇₀₀₋₁₀₀₀ ^{e)} (%)
0% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	отс.	–	отс.	–	1,1
5% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	910	10	отс.	–	3,7
10% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	880	101	отс.	–	5
13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	780	75	950	72	10
20% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	760	8	955	192	12,5
25% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	720	3	960	200	14
Al ₂ (MoO ₄) ₃	отс.	–	960	222	29

^{a)} Температура экстремума экзоэффекта в области 700-900°C;

^{b)} Интенсивность экзоэффекта в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

^{c)} Температура экстремума эндоэффекта в области 950-970°C;

^{d)} Интенсивность эндоэффекта в области 950-970°C, отнесенная к 1 г образца.

^{e)} Относительная потеря массы в интервале 700-1000°C.

Таблица 6. Результаты термического анализа прокаленных АМН-катализаторов

Катализатор ^{a)}	T ₇₀₀₋₉₀₀ ^{b)} (°C)	I ₇₀₀₋₉₀₀ ^{c)} (усл. ед.)	T ₉₅₀₋₉₇₀ ^{d)} (°C)	I ₉₅₀₋₉₇₀ ^{e)} (усл. ед.)	Δm/m ₇₀₀₋₁₀₀₀ ^{f)} (%)
0% Na ₂ O-13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	780	75	950	72	10
0,5% Na ₂ O-13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	770	64	960	30	1,1
1,0% Na ₂ O-13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	720	45	955	9	0,1
1,5% Na ₂ O-13% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	отс.	–	отс.	–	0

^{a)} Температура максимума экзоэффекта в области 700-900°C;

^{b)} Интенсивность экзоэффекта в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

^{c)} Температура максимума эндоэффекта в области 950-970°C;

^{d)} Интенсивность эндоэффекта в области 950-970°C, отнесенная к 1 г образца.

^{f)} Относительная потеря массы в интервале 700-1000°C.

970°C, фиксированный на дериватограммах прокаленных АМ-композиций при концентрациях MoO₃ > 10 масс.%, был заметно интенсивнее аналогичного эффекта, наблюдаемого на термограммах высушенных АМ-катализаторов, и соответственно потеря массы в интервале 700-1000°C на дериватограммах прокаленных АМ-образцов была существенно выше (ср. табл. 4 и 5). Кроме того, максимум экзоэффекта без потери массы в области 700-900°C наблюдался при несколько меньших концентрациях молибдена (~ 10% MoO₃ против ~ 13% MoO₃ в высушенных образцах), а его интенсивность была ниже (ср. табл. 4 и 5).

На рис. 5 и в табл. 6 приведены результаты термического анализа прокаленных АМН-образцов с различным содержанием натрия при постоянной концентрации MoO₃ (x% Na₂O-13% MoO₃/γ-Al₂O₃). С увеличением количества добавляемого Na₂O экзоэффект в интервале 700-900°C на термограммах этих катализаторов смещается в область более низких температур с одновремен-

ным уменьшением своей интенсивности (вплоть до полного исчезновения при концентрациях Na₂O ≥ 1,5 масс.%).

Параллельно с этим наблюдается снижение интенсивности эндоэффекта в области 950-970°C, связанного плавлением и разложением молибдата алюминия, при концентрациях Na₂O ≥ 1,5 масс.% эффект при 950-970°C также исчезает (рис. 5 и табл. 6). Далее, потеря массы в интервале 700-1000°C с ростом содержания натрия резко падает, а при концентрациях Na₂O ≥ 1,5 масс.% потеря массы в этом температурном интервале уже равна 0. С одной стороны, это может указывать на то, что добавки Na₂O подавляют образование молибдата алюминия в алюмомолибденовых системах, что уже отмечалось ранее в литературе [16]. С другой стороны, это свидетельствует о том, что промотирование натрием АМ-системы способствует увеличению прочности связи оксида молибдена (VI) с другими компонентами в исследуемых молибденсодержащих катализаторах.

Таблица 7. Фазовый состав катализаторов, подвергнутых температурно-программированному нагреву на воздухе ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до температур начала и завершения экзотермических процессов в области $700\text{-}1000^{\circ}\text{C}$

Катализатор	$T_{\text{max}}^{700-900} (^{\circ}\text{C})^{\text{a}}$	$T_{\text{end}}^{700-1000} (^{\circ}\text{C})^{\text{b}}$	азовый состав
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2% $\text{Na}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-} + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	880	820 900 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-} + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2% Na_2O -10% MoO_3 $/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 900	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-} + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
20% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	760	820 900 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\theta\text{-} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
2% Na_2O -20% MoO_3 $/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	720 780 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; Na_2MoO_4 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\Phi$

^a Температура экстремума экзоэффекта, наблюдаемого на термограммах в области $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$.

^b Конечная температура температурно-программированного нагрева образцов.

Эндотермический эффект плавления MoO_3 при $780\text{-}800^{\circ}\text{C}$ [9-12,22] на термограммах всех исследованных нами молибденсодержащих катализаторов (рис. 1,2,4,5) не наблюдался, что говорит об отсутствии в этих системах кристалличе-

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ эндоэффект плавления MoO_3 уверенно фиксировался уже при содержании $\text{MoO}_3 \sim 5$ масс.%. Вывод об отсутствии объемной фазы MoO_3 подтверждается также и результатами рентгенографического анализа: сигналы от фазы MoO_3

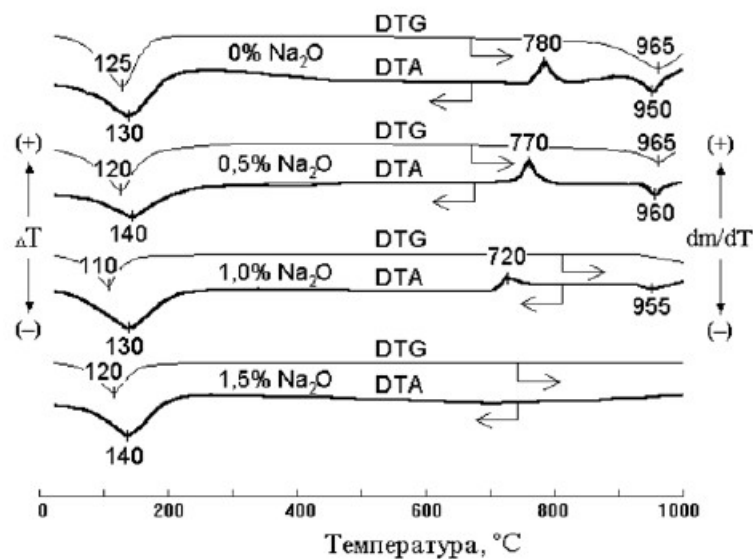


Рис. 5. Дериватограммы прокаленных при 600°C (6 ч) образцов АМН-катализаторов ($x\%$ Na_2O -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с различным содержанием Na_2O .

ской фазы MoO_3 (в механических смесях MoO_3 с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) на дифрактограммах данных образцов, прокален-

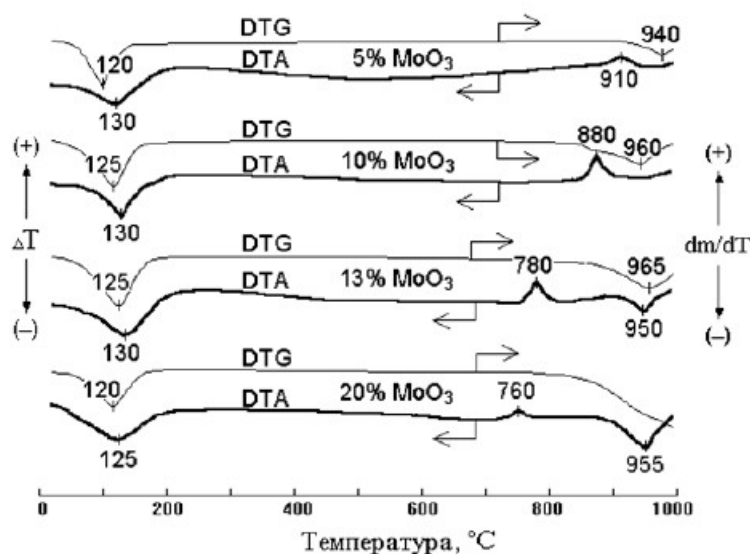


Рис. 4. Дериwатогрaммы прокаленных при 600 °С (6 ч) образцов АМ-катализаторов ($x\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с различным содержанием MoO_3 .

ных при 600 °С, обнаружены не были (табл. 1-2). Приведенные факты указывают на то, что в исследуемых АМ- и АМН-системах (на основе как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) оксид молибдена (VI) находится в химическом взаимодействии с другими компонентами этих катализаторов.

Фазовый состав катализаторов, прокаленных при 600 °С, после температурно-программированного нагрева до температур в интервале 700-1000 °С. Результаты рентгенофазового анализа образцов, прогретых в температурно-программированном режиме (10 °С/мин) до температур начала и завершения экзотермических процессов в области 700-900 °С², подтверждают сделанный выше вывод о том, что добавление Na_2O в количестве > 1,5 масс.% к $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системам приводит к подавлению образования объемной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (табл. 7).

Эти данные показывают также, что промотирование $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системы добавками Na_2O практически не влияет на термические превращения в алюмооксидном носителе: после температурно-программированного прогрева АМ-катализаторов до температур, приблизительно соответствующих завершению экзотермических процессов в области 700-900 °С, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется, как в системах, модифицированных Na_2O , так и в соответствующих образцах без щелочного промотора (табл. 7). Иными словами, фазовые

переходы в оксиде алюминия ($\gamma \rightarrow \delta, \theta$) в случае $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системы, модифицированной 2 масс.% Na_2O , протекают без проявления каких-либо экзотермических эффектов в интервале 700-900 °С. Более того, на дериватогрaмме высушенного при 120 °С $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца, полученного пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и содержащего ~ 13 масс.% MoO_3 (в пересчете на оксид молибдена), во всем исследованном температурном диапазоне (20-1000 °С) никаких экзотермических эффектов не наблюдалось³. Однако результаты рентгенофазового анализа этого образца после температурно-программированного нагрева до 1000 °С свидетельствовали о наличии в его составе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (т.е. указывали на изменение фазового состояния исходного носителя). Это вновь подтверждает вывод о том, что экзотермические эффекты в области 700-900 °С никакого отношения к фазовым превращениям в оксиде алюминия не имеют.

²Для катализаторов, промотированных оксидом натрия, нижняя и верхняя границы температурно-программированного нагрева были выбраны такими же, как и для образцов без щелочного промотора.

³Предполагалось, что введение в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавок Na_2MoO_4 , имеющего относительно низкую температуру плавления (~ 687 °С [22]), должно способствовать ускорению фазовых переходов в алюмооксидном носителе. Если бы экзотермические эффекты в области 700-900 °С были связаны с этими переходами, то в присутствии относительно легкоплавкой добавки они смещались бы в сторону более низких температур.

Термопрограммированный нагрев АМ-образцов до 1000°C не приводил к образованию α - Al_2O_3 , появлявшемуся после прокаливания этих катализаторов при 1000°C в течение 6 ч (табл. 3), что, вероятно, было вызвано относительно коротким периодом высокотемпературной обработки в условиях температурно-программированного режима. Отметим также, что после прогрева в этом режиме образца 2% Na_2O -20% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до ~ 780°C в его составе, помимо фаз молибдата алюминия и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, были зафиксированы также следы Na_2MoO_4 ($d/m \sim 2,75; 1,61 \text{ \AA}$ [JCPDS 12-773]). Но после аналогичного нагрева 2% Na_2O -10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца до ~ 750 и ~ 900°C следов объемной фазы молибдата натрия в его составе нами обнаружено не было (табл. 7).

Минерализующее влияние MoO_3 на структуру γ -оксида алюминия и природа экзотерма в области 700-900°C. Как было отмечено выше, на дериватограммах исследованных в настоящей работе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов наблюдался экзотерм в области 700-900°C, положение максимума и интенсивность которых зависели от концентрации нанесенных компонентов. В общем случае зависимость положения максимума термического эффекта на температурной шкале от концентрации нанесенного компонента может быть обусловлена следующими причинами:

- образованием (и кристаллизацией) соединений стехиометрического состава между наносимым компонентом и носителем;
- влиянием наносимого компонента на процессы, происходящие в носителе и без участия этого агента (например, на полиморфные превращения оксида алюминия);
- процессами образования (и кристаллизации) соединений стехиометрического состава между наносимым компонентом и носителем, температура начала которых зависит от степени покрытия поверхности носителя наносимым компонентом.

Для оксида молибдена (VI) образование нестехиометрических соединений с оксидом алюминия в окислительной среде не является характерным [22]; поэтому первую из вышеперечисленных возможностей следует исключить. Ранее большинство авторов [7-9] полагало, что причина появления экзотерма в области 700-900°C связана с влиянием MoO_3 на фазовые переходы в алюмооксидном носителе. Так, по мнению авторов работ [4-8], в случае алюмомолибденовых систем ускорение фазовых превращений в Al_2O_3 вызвано относительно низкой температурой плавления нанесенного MoO_3 , которая составляет ~ 780-800°C [9-12,22]. Поскольку температура плавления твердых материалов, в свою очередь, тесно связана с температурой Гаммана ($T_T \sim 0,45 T_{пл}$), т.е. с температурой начала диффузии атомов в образцах, резкое усиление диффузии атомов вблизи точки

плавления нанесенного оксида молибдена (VI) способствует снижению энергии кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и облегчает фазовые переходы в оксиде алюминия. В этом, как предполагается [4-9], и состоит минерализующее действие MoO_3 . По данным рентгенофазового анализа, в АМ-образцах, прокаленных при температурах выше области проявления указанного эффекта, образуются высокотемпературные модификации оксида алюминия (δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [7-9]. Поэтому, принимая во внимание отсутствие термического эффекта в интервале 700-900°C на дериватограммах АМ-катализаторов, синтезированных на основе α - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7,21], было сделано предположение [7,9], что рассматриваемый экзотерм относится к фазовому переходу $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ в δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ускоряющемуся в присутствии оксида молибдена (VI).

Вместе с тем, в некоторых работах [4,5] экзотерм в области 700-900°C на термограммах АМ-образцов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не был зарегистрирован, хотя образование δ - или θ -модификаций Al_2O_3 в процессе прокаливания этих катализаторов при температурах выше 500°C не вызывало никакого сомнения. Это может означать, что либо фазовые превращения в алюмооксидном носителе не всегда сопровождаются термическими эффектами (например, это зависит от условий приготовления катализаторов и концентрации минерализующей добавки), либо рассматриваемый экзотерм связан с взаимодействием между $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и нанесенным оксидом молибдена (VI) и не имеет никакого отношения к фазовым переходам в Al_2O_3 .

Согласно альтернативному механизму влияния добавок на фазовые превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11,23-25], минерализующее действие нанесенных компонентов заключается в образовании и последующем разложении поверхностных соединений или твердых растворов наносимых компонентов с носителем. В частности, в присутствии HF фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит вследствие образования и быстрого разложения фторидов алюминия без промежуточного образования δ - и θ -модификаций Al_2O_3 [25], а образование α -фазы оксида алюминия в присутствии добавок CuO и NiO начинается только после разложения образовавшихся соответствующих поверхностных алюминатов меди и никеля [23,24]. С этой точки зрения минерализующее влияние нанесенного MoO_3 на фазовое состояние Al_2O_3 в алюмомолибденовых системах связано с образованием и последующим разложением (при $T = 800\text{-}900^\circ\text{C}$) молибдата алюминия, что, как предполагается [11], ускоряет фазовые превращения в алюмооксидном носителе вследствие относительно низкой термической стабильности $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Далее, анализ рентгенограмм АМ-катализаторов, подвергнутых температурно-программированному нагреву до 1000°C или 6-

часовому прокаливанию при 1000°C, показывает, что фаза $Al_2(MoO_4)_3$ в составе указанных образцов отсутствует, но присутствует $\alpha-Al_2O_3$ (и/или $\theta-Al_2O_3$) (см. табл. 3,7). Этот результат совпадает с данными других авторов [7,10-12], которые установили, что при температурах выше 900°C молибдат алюминия разлагается до MoO_3 (испаряющийся в процессе терморазложения) и $\alpha-Al_2O_3$ (и/или $\theta-Al_2O_3$). Поэтому можно предположить, что необратимые экзотермические эффекты в области 900-1000°C, наблюдаемые на дериватограммах Mo -содержащих катализаторов на основе γ - и $\theta-Al_2O_3$ (рис. 1,2), связаны с процессами образования более высокотемпературных модификаций оксида алюминия (α - и/или $\theta-Al_2O_3$). Причем эти процессы интенсифицируются в ходе распада молибдата алюминия, поскольку чистый γ -оксид алюминия превращается в $\alpha-Al_2O_3$ лишь при температурах прокаливания выше 1200°C [2]. Сопоставление данных термического анализа (табл. 4-6, рис. 4,5) с результатами РФА (табл. 3,7) позволяет сделать следующий вывод: экзозэффект в области 700-900°C, наблюдаемый на дериватограммах $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -образцов, не имеет прямого отношения к фазовым переходам $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta$ -, $\theta-Al_2O_3$. Указанные фазовые переходы протекают в алюмооксидном носителе АМ-катализаторов без выделения или поглощения тепла. Рассматриваемый экзозэффект скорее следует отнести к процессам образования нестабильного $Al_2(MoO_4)_3$, последующий термический распад которого при $T > 900-950^\circ C$ способствует дальнейшим структурным превращениям в Al_2O_3 (т.е. фазовым переходам $\delta, \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$).

С этой точки зрения результаты экспериментов по изучению термической стабильности АМ-катализаторов могут быть интерпретированы в рамках концепции плотно упакованного (или полного) монослоя оксида переходного металла, образующегося на поверхности γ -оксида алюминия [13,26]. Плотно упакованный монослой нанесенного оксида образуется на поверхности минеральной подложки, когда достигается минимально возможное расстояние между ионами нанесенного металла, этому процессу способствуют увеличение содержания нанесенного компонента и рост температуры прокаливания образцов. После того, как на поверхности подложки сформировался плотно упакованный монослой, дальнейшее увеличение содержания нанесенного компонента будет приводить лишь к образованию нанесенных полислоев, а также объемных фаз наносимого оксида и/или продуктов его взаимодействия с носителем.

Известно [2,3,13,26], что АМ-композиции, приготовленные методом пропитки, являются типичными нанесенными катализаторами монослойного типа, представляющими собой алюмооксидную подложку, покрытую высокодисперс-

ными (аморфными) молибденсодержащими кислородными комплексами типа $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_2O_7]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ и т.д. Можно предположить, что после того, как в АМ-системе сформируется плотно упакованный монослой MoO_3 , дальнейшее увеличение содержания нанесенного оксида приведет к образованию из поверхностных оксо-комплексов молибдена (VI) объемной фазы MoO_3 и/или его соединения с Al_2O_3 (т.е. молибдата алюминия), которые уже можно зафиксировать рентгенографически. В исследованных нами $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторах, прокаленных при 600°C, предельный уровень концентрации MoO_3 , выше которого начинала образовываться объемная фаза молибдата алюминия, составлял ~ 10 масс.% (см. табл. 1). При этом максимальная интенсивность экзотермов в области 700-900°C для $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -системы (~ 10-13 масс.% MoO_3), приблизительно совпала с предельным уровнем концентрации MoO_3 , выше которого начинала появляться объемная фаза $Al_2(MoO_4)_3$ (ср. табл. 1 и 3). Если допустить, что экзотермы в области 700-900°C на дериватограммах $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов связаны с образованием $Al_2(MoO_4)_3$ из плотно упакованного монослоя MoO_3 , то можно ожидать облегчения формирования этого монослоя при повышении содержания MoO_3 в $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторах; это приведет к тому, что с ростом содержания MoO_3 максимумы экзозэффектов в области 700-900°C будут смещаться в сторону более низких температур, а с уменьшением его содержания – в сторону более высоких. Именно такие закономерности и наблюдались в наших экспериментах (см. рис. 1,3 и табл. 4,5).

В рамках модели плотно упакованного монослоя наблюдаемые изменения интенсивности экзозэффектов в области 700-900°C в зависимости от концентрации нанесенного оксида молибдена (VI) могут быть объяснены следующим образом. При субмонослойных уровнях содержания нанесенного MoO_3 доля молибдена (VI) в составе поверхностных молибдатных структур с ростом концентрации MoO_3 в АМ-системах должна возрастать (параллельно с увеличением общего количества образующегося поверхностного монослоя). Одновременно с этим должна возрастать и величина термического эффекта, соответствующего превращению этого монослоя в объемную соль. Именно такую картину мы и наблюдаем в эксперименте: рост интенсивности экзозэффектов в области 700-900°C при нанесении на γ -оксид алюминия относительно небольших количеств MoO_3 (до ~ 10-13 масс.%) (см. табл. 4 и 5).

Когда же концентрация нанесенного оксида превысит величину, соответствующую образованию плотно упакованного монослоя, то все большее количество молибдена (VI) должно будет участвовать в формировании полислоев MoO_3 или объемной фазы $Al_2(MoO_4)_3$. Соответственно, доля соединений молибдена (VI), входящего в состав

монослоя, при этом будет падать. Это должно приводить к уменьшению интенсивности экзотермических в области 700-900°C на дериватограммах $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов при концентрациях MoO_3 выше 10-13 масс.%, что и наблюдается в действительности (рис. 1,3 и табл. 4,5). При самых высоких концентрациях молибдена (VI) в АМ-катализаторах (> 20 масс.% MoO_3) экзотермический эффект в области 700-900°C вообще не проявляется (рис. 1 и табл. 4,5), что можно объяснить отсутствием монослоя MoO_3 в данных образцах: по-видимому, практически весь молибден (VI) здесь находится в составе полислоев MoO_3 и/или объемной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Формирование основной массы молибдата алюминия в АМ-образцах с высоким содержанием MoO_3 , очевидно, происходит при 350-400°C, о чем свидетельствуют экзотермический эффект в этой области температур на дериватограммах соответствующих высушенных $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (рис. 1) и результаты их рентгенофазового анализа после термообработки при 600°C (табл. 1). Таким образом, экстремальный вид зависимостей изменений интенсивности экзотерма при 700-900°C от концентрации нанесенного оксида молибдена (VI) в $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах (см. табл. 4,5) связан с экстремальным характером концентрационной зависимости относительного содержания монослоя MoO_3 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [превращающегося затем в $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ в интервале 700-900°C].

Чем ниже поверхность исходного носителя, тем меньшее количество нанесенного оксида требуется для формирования на нем структуры плотно упакованного монослоя, из которого затем образуется объемная фаза нанесенного компонента. Поэтому в АМ-катализаторах на основе $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (удельная поверхность которого меньше, чем у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) кристаллический молибдат алюминия появляется при гораздо более низких концентрациях MoO_3 (~ 5 масс.%), чем в аналогичных образцах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ср. табл. 1 и 2). Можно предположить, что в АМ-композициях на основе $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ количество монослоя MoO_3 , по-видимому, невелико, и практически весь молибден (VI) находится в составе объемной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и полислоев MoO_3 . В результате этого экзотермы в области 700-900°C на термограммах данных катализаторов не фиксируются (рис. 2).

Известно [14,15], что введение Na_2O в состав алюмомолибденовых систем приводит к частичному разрушению монослоя MoO_3 и уменьшению степени полимеризации поверхностных соединений молибдена (VI). Это способствует снижению доли структур с октаэдрически координированными ионами Mo (VI) (превращающимися в молибдат алюминия) и повышению доли тетраэдрически координированных ионов Mo (VI) (MoO_4 -структур) [14]. Последние с ростом содержания щелочного промотора и увеличением температу-

ры прокаливания превращаются в объемные фазы молибдатов натрия [10,15]. Следовательно, снижение интенсивности экзотермического эффекта в диапазоне температур 700-900°C при увеличении содержания Na_2O в АМН- и AlVN -катализаторах можно объяснить уменьшением количества полимерных форм молибдена (VI), способных превращаться в объемную фазу $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Подобный вывод подтверждается одновременным снижением интенсивности эндотермического эффекта плавления молибдата алюминия при 900-950°C (вплоть до полного его исчезновения при $\geq 1,5$ масс.% Na_2O) при промотировании 13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца оксидом натрия (табл. 4). Смещение максимума данного экзотермического эффекта с ростом концентрации Na_2O в область более низких температур может быть объяснено стимулированием взаимодействия оксосоединений молибдена (VI) с алюмооксидным носителем вследствие образования более легкоплавких Na -содержащих поверхностных соединений молибдена (VI). Действительно, температуры плавления молибдатов натрия (541-687°C [22]) лежат, как правило, значительно ниже температуры плавления MoO_3 (~ 780-800°C [9-12,22]); поэтому внедрение небольших количеств ионов Na^+ в структуру монослоя MoO_3 будет способствовать повышению подвижности ионов Mo (VI), облегчая их взаимодействие с Al_2O_3 , что, возможно, и отражается в появлении фаз $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ в АМ-системах при более низких температурах. Ранее подобный эффект (облегчение образования молибдата алюминия в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -системах при добавлении к ним некоего оптимального количества Na_2O) отмечался в работе [10], что авторы [10] также связывают с повышением подвижности ионов молибдена (VI) в присутствии Na_2O . Однако при высоких содержаниях Na_2O ($\geq 1,5$ -2 масс.%) образование молибдата алюминия из монослоя MoO_3 , по-видимому, становится невозможным (вследствие разрушения структуры последнего под действием добавок оксида натрия [15]), что приводит к исчезновению экзотермических в области 700-900°C на дериватограммах АМН-катализаторов (см. рис. 5 и табл. 6).

Таким образом, анализ данных по термической стабильности $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов на воздухе показывает, что в присутствии MoO_3 фазовые переходы в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma \rightarrow \delta, \theta$), наблюдаемые в исходном носителе при $T > 900^\circ\text{C}$, происходят уже в области 700-900°C. При этом экзотермические в интервале 700-900°C на термограммах АМ-образцов, сопровождающие эти фазовые переходы, связаны не со структурными превращениями Al_2O_3 , а, скорее, с процессами образования объемной фазы молибдата алюминия из поверхностных оксо-комплексов Mo (VI); последующее разложение $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T > 900$ -950°C способствует формированию θ - и/или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир, 1973. – 385 с.
2. Гейтс Б., Кетчур Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. 551 с.
3. Clausen B.S., Topsøe H., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. In: Catalysis. Science and Technology. V. 11. (J.R. Anderson and M. Boudart, Eds.). – Berlin: Springer-Verlag. 1996. P. 1-312.
4. Куркова Н.С., Каюбашивили Я.Р., Акчурина Н.А. Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений γ - Al_2O_3 -носителя алюмоокисных катализаторов // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1002-1007.
5. Каюбашивили Я.Р., Куркова Н.С., Сафонова В.Ф., Бухтенко О.В., Филиппова М.А. О стабильности структурно-механических свойств катализаторов на основе окиси алюминия, содержащих минерализующие и стабилизирующие окислы // Химия и технол. топлив и масел. 1975. № 11. С. 15-19.
6. Gauguin R., Granier M., Papee D. Thermally Stable Carriers // Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. – Washington D.C., 1975. P. 147-160.
7. Ratnasamy P., Mehrotra R.P., Ramaswamy A.V. Interaction between Active Components and Support in Co-Mo- Al_2O_3 Systems // J. Catal. 1974. V. 32. N 1. P. 63-71.
8. Srinivasan R., Liu H.-C., Weiler S.W. Sintering of "Shell" Molybdena-Alumina Catalysts // J. Catal. 1979. V. 57. N 1. P. 87-95.
9. Сидельковская В.Г., Абрамкина Н.П., Сурин С.А., Семенова Е.С., Лихова З.Н., Капико М.А., Нефедов Б.К. Исследование методом дериватографии алюмоникельмолибденовых катализаторов гидрогенизационных процессов нефтепереработки // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 986-990.
10. El-Shobaky G.A., Fagal G.A., Hassan N.A. Solid-Solid Interactions in Pure and Na_2O -Doped $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System // Thermochim. Acta. 1998. V. 311. N 1-2. P. 205-211.
11. Stanislaus A., Absi-Halabi M., Al-Dolama K. Studies on Deactivation of Hydrotreating Catalysts: Role of Molybdena and Additives (MgO and CaO) on Sintering and Phase Transformations of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Systems // Stud. Surf. Sci. Catal. V. 53. (Catal. Petrol. Refin. 1989: Proc. Conf., Kuwait, March 5-8, 1989). – Amsterdam etc. 1990. P. 225-232.
12. Харламова Р.Н., Зайдман Н.М., Плясова Л.М., Милова Л.П., Нагаева Л.А., Шкарин А.В. Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 6. С. 1538-1543.
13. Sonnetans J., Mars P. The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts. I. The Monolayer $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Preparation and Catalytic Properties // J. Catal. 1973. V. 31. N 2. P. 209-219.
14. Korđulis Ch., Voliotis S., Lycourghiotis A., Vattis D., Delmon B. Studies on the State of Dispersion of Mo (VI) Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Doped with Alkali Cations // Appl. Catal. 1984. V. 11. NN 2-3. P. 179-193.
15. Lycourghiotis A., Defosse C., Delannay F., Delmon B. Effect of Sodium on the CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. Part 2. Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. V. 76 (1). N 10. P. 2052-2064.
16. Korđulis C., Voliotis S., Lycourghiotis A. Molybdena Catalysts Prepared on Modified Carriers: Regulation of the Symmetry and Valence of the Molybdenum Species Formed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Modified with Alkali Cations // J. Less-Common Metals. 1982. V. 84. N 2. P. 187-200.
17. Korđulis C., Lycourghiotis A., Voliotis S. Relations between Active Phase Characteristics and Catalytic Properties in Supported Metal Oxide Catalysts: The Dehydrogenation of Cyclohexane on Molybdena Catalysts Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Doped with Alkali Cations // Appl. Catal. 1985. V. 15. N 2. P. 301-315.
18. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1997.
19. Гапимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия. 1973. – 191 с.
20. Diaz A.L., Bussell M.E. An Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption Study of CO on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Quantitation of the Molybdena Overlayer // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 2. P. 470-477.
21. Zaki M.I., Ismail H.M., Fahim R.B. Surface Microtexture Investigation of Calcined $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Molybdena Catalyst // Surface and Interface Anal. 1986. V. 8. N 5. P. 185-194.
22. Молосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцый В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. – Новосибирск: Наука, 1978. – 320 с.
23. Кириченко О.А., Ушаков В.А., Мороз Э.М., Воробьева М.П. Влияние соединений меди, железа и хрома на термостабильность алюмоокисного носителя // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 739-741.
24. Мороз Э.М., Кириченко О.А., Ушаков А.В., Левитский Е.А. Phase Composition of Aluminium Oxides Promoted by Cr, Cu and Ni Additives // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. N 1. P. 9-15.
25. Куклина В.Н., Левицкий Э.А., Плясова Л.М., Жарков В.И. О роли минерализатора в полиморфном превращении окиси алюминия // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 5. С. 1269-1274.
26. Franssen T., Mars P., Gellings P.J. Monolayer- and Crystal-Type MoO_3 Catalysts: Their Catalytic Properties in Relation to Their Surface Structures // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 70. N 1. P. 97-104.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич,
канд. хим. наук, научный сотр. лабор. наноструктурированных углеродных материалов Института углехимии и химического материаловедения
СО РАН. E-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов
Борис Григорьевич,
докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ.
Тел. 8-903-047-00-16