

УДК (541.18.02+541.128.36):542.973

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

## ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиций применяются в процессах ароматизации, гидрокрекинга и гидроочистки углеводородных фракций [1-3]. Указанные каталитические системы также достаточно эффективны и при дегидрировании различных парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов; причем показатели дегидрирующей активности у этих систем существенно выше, чем у алюмомолибденовых [4-9], и они, как и алюмомолибденовые композиции, способны дегидрировать углеводороды в присутствии водяного пара [4,5,9]. Дегидрирующие свойства  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов могут быть заметно улучшены при введении в их состав небольших количеств  $\text{Na}_2\text{O}$  [9]. Поскольку каталитические превращения углеводородов протекают при достаточно высоких температурах (~450-650°C [10,11]), стабильность работы катализаторов в условиях высокотемпературных воздействий реакционной среды является одним из важнейших факторов, определяющих возможность успешной эксплуатации данных процессов. Ранее [12] нами была изучена термическая стабильность и фазовые превращения  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиций (АМ- и АМН-образцов) в процессе их термообработки на воздухе в широком интервале температур (до 1000°C). В настоящей работе методами рентгенографии и дериватографии исследовано влияние температуры прокаливания на процессы структуро- и фазообразования в  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системах (АМХ- и АМХН-образцах).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Две серии (0-25 масс.%) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -(0-25 масс.%) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов были приготовлены методом последовательной пропитки<sup>1</sup> промышленного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64;  $S = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) водными растворами рассчитанных количеств  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) импрегнатов на воздухе после нанесения каждого компонента. При синтезе данных образцов варьировалось как содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при постоянной концентрации  $\text{MoO}_3$  (х%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), так и содержание  $\text{MoO}_3$  при постоянной концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -х%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Образцы, полученные при варьировании содержания оксида хрома (III), обозначались как АМХ-катализаторы, а при варьировании содержания оксида молибдена (VI), – как АМХ(Mo)-катализаторы. Часть из полученных таким образом катализаторов промотировалась далее 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$  путем пропитки АМХ-основы растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с точно такой же последующей термической обработкой импрегнатов, что и в предыдущих случаях; эти серии образцов были обозначены как АМХН- и АМХН(Mo)-катализаторы. Порядок нанесения компонентов во всех случаях был одинаковым: 1) Mo; 2) Cr; 3) Na. Для сравнения, по описанной выше методике были приготовлены также х%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и 2%  $\text{Na}_2\text{O}$ -х%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиции с различным содержанием хрома (соответственно АХ- и АХН-системы) и алюмомолибденовый катализатор состава 13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Еще одна серия исследуемых материалов была получена прокаливанием на воздухе образцов 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -15 %  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (без добавок и с добавками 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при температурах 800 и 1000°C в течение 6 ч. В качестве сравнения были также синтезированы молибдаты алюминия и хрома, которые готовились выпариванием смесей водных растворов рассчитанных количеств димолибдата аммония и соответственно  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) полученных осадков на воздухе; структура синтезированных  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов был выполнен на дифрактометре HZG-4,0 (Германия). Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного  $\text{CuK}_\alpha$ -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 ( $d_{\text{hkl}}$ ) и интенсивностей рентгеновских рефлексов ( $I_{\text{hkl}}$ ) сопоставлялись с известными табличными данными (американская база рентгенометрических данных ICDD PDF-2 Database [13]). Удельная поверхность катализаторов измерялась методом тепловой де-

<sup>1</sup> Использовалась методика «сухой» пропитки, т.е. объем пропитывающего раствора примерно соответствовал влагоемкости исходного носителя.

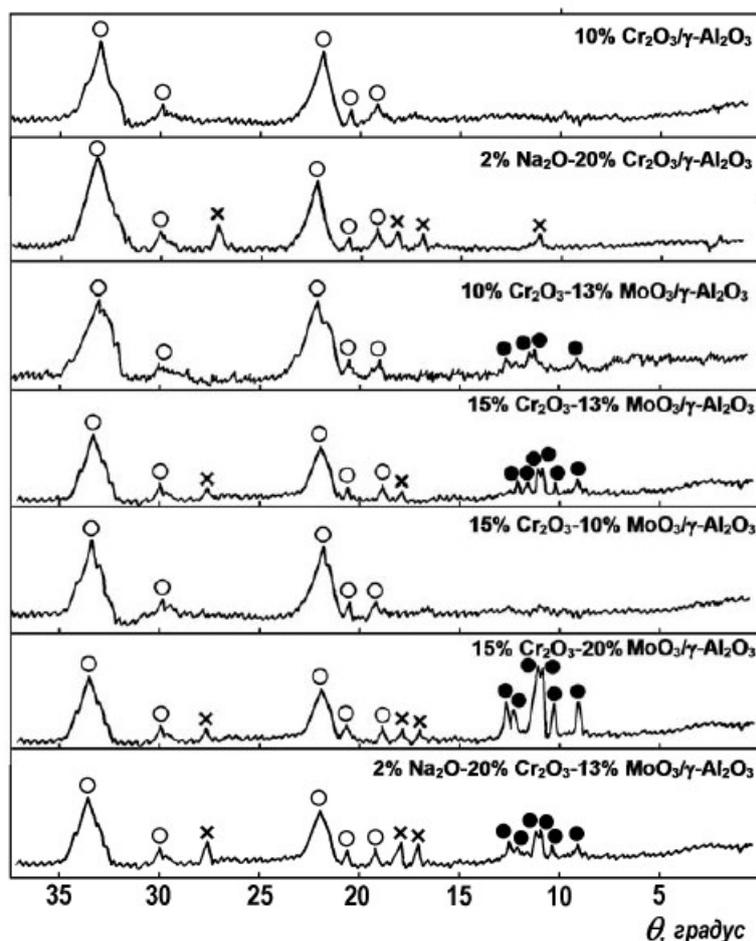


Рис. 1. Типичные рентгенограммы прокаленных при 600 °С  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов: ○ -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; × -  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ; ● - молибдатная фаза  $[\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3 + \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3]$ .

сорбции азота (или аргона) с использованием эталонов сравнения (пористых материалов с известной поверхностью) по методике [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазовый состав АМХ-, АМХ(Мо)-, АМХН и АМХН(Мо)-катализаторов, прокаленных при 600 °С.** Результаты рентгенофазового анализа прокаленных при 600 °С  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторов с добавками и без добавок 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$  приведены на рис. 1-2 и в табл. 1. Как видно из этих данных, промотирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -образцов оксидом натрия в количестве 2 масс.% практически не оказывает заметного влияния на их фазовый состав

образцов системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O)}$  (рис. 1) в целом похожи на дифрактограммы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3(\text{Na}_2\text{O})$ -катализаторов, содержащих эквивалентное количество  $\text{MoO}_3$  [12]. Вместе с тем у них имеется также определенное сходство с рентгенограммами алюмохромовых (АХ) и алюмохромнатриевых (АХН) систем. В частности, как и в АХН-катализаторах (рис. 2, ○), в АМХН-образцах с ростом концентрации хрома наблюда-

ется увеличение параметра решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2, □), что свидетельствует об образовании твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  шпинельной структуры; одновременно с этим отмечается снижение относительной интенсивности и некоторое уширение рефлексов шпинельной фазы (табл. 1). Это согласуется с результатами термодесорбционных измерений АМХ-катализаторов [15], которые показывают, что с увеличением содержания хрома в АМХ-катализаторах спектр термодесорбции водорода с их поверхности все более напоминает спектр, характерный для алюмохромового катализатора; подобный факт, по мнению авторов [15], указывает на присутствие алюмохромовых шпинелей в АМХ-образцах. Снижение интенсивности дифракционных линий шпинельной фазы с ростом содержания хрома в АМХ- и АМХН-образцах можно объяснить увеличением дисперсности частиц алюмооксидного носителя, а также снижением степени их кристалличности. Необходимо также отметить, что интенсивность рефлексов шпинельной фазы в промотированных  $\text{Na}_2\text{O}$  алюмомолибденхромовых образцах (АМХН-катализаторы) была заметно выше, чем в образцах без щелочного промотора; при этом удельная по-

Таблица 1. Характеристики некоторых из прокаленных при 600°C (6 ч) АХ-, АХН-, АМХ-, АМХН-, АМХ(Мо)- и АМХН(Мо)-катализаторов

Катализатор	Содержание (масс.%)				$S_{уд.}$ (м <sup>2</sup> /г)	$I_{(440)}^*$ (отн. ед.)	Фазовый состав
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O			
Алюмохромовые катализаторы [АХ]							
АХ-10	90	0	10	0	135	0,77	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АХ-20	80	0	20	0	112	0,70	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмохромнатриевые катализаторы [АХН]							
АХН-10	88	0	10	2	125	0,80	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АХН-20	78	0	20	2	111	0,65	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмомолибденхромовые катализаторы с различным содержанием Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [АМХ]							
АМХ-0	87	13	0	0	131	0,95	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
АМХ-5	82	13	5	0	115	1,10	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза
АМХ-10	77	13	10	0	102	0,85	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза
АМХ-15	72	13	15	0	105	0,75	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
АМХ-20	67	13	20	0	95	0,68	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмомолибденхромнатриевые катализаторы с различным содержанием Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [АМХН]							
АМХН-0	85	13	0	2	120	0,97	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
АМХН-3	82	13	3	2	112	1,80	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза
АМХН-10	75	13	10	2	94	1,40	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза
АМХН-15	70	13	15	2	80	1,05	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
АМХН-20	65	13	20	2	70	1,03	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХН-25	60	13	25	2	65	0,95	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмомолибденхромовые катализаторы с различным содержанием MoO <sub>3</sub> [АМХ(Мо)]							
АМХ(Мо)-0	85	0	15	0	125	0,75	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; следы α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХ(Мо)-5	80	5	15	0	113	0,71	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХ(Мо)-10	75	10	15	0	107	0,70	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХ(Мо)-13	72	13	15	0	101	0,71	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
АМХ(Мо)-20	65	20	15	0	92	0,68	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХ(Мо)-25	60	25	15	0	77	0,68	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмомолибденхромнатриевые катализаторы с различным содержанием MoO <sub>3</sub> [АМХН(Мо)]							
АМХН(Мо)-0	83	0	15	2	123	0,71	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; следы α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХН(Мо)-5	78	5	15	2	110	0,73	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХН(Мо)-10	73	10	15	2	108	0,71	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АМХН(Мо)-13	70	13	15	2	97	0,72	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)
АМХН(Мо)-20	63	20	15	2	75	0,69	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; молибд. фаза, α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\*Интенсивность рефлекса (440) шпинельной фазы ( $dln \sim 1,40 \text{ \AA}$ ) в пересчете на 1 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе, нормированная по интенсивности рефлекса (440) в чистом γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

верхность у АМХН-катализаторов была, как правило, ниже, чем у АМХ-катализаторов с аналогичным содержанием хрома (табл. 1). Как и в АХН-катализаторах, при концентрациях Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 15 масс.% на рентгенограммах АМХН-образцов

фиксировались рефлексы с  $dln = 1,67; 2,48$  и  $2,67 \text{ \AA}$  (рис. 1), относящиеся к корундовой фазе α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ASTM 6-0504]; это означает, что твердый раствор Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является ограниченным.

Причем заметных отклонений в положении рефлексов корундовой фазы в АМХН-образцах от их положения в чистом  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не было обнаружено, т.е. корундовая фаза представляет собой чистую фазу  $\alpha$ -оксида хрома (III). В отличие от АМХ- и АМХН-катализаторов, в АМХ(Мо)- и АМХН(Мо)-образцах, где постоянным было содержание хрома, но изменялась содержание оксида молибдена (VI), интенсивность линий шпинельной фазы в зависимости от концентрации  $\text{MoO}_3$  практически не менялась (табл. 2), как не менялась она и с увеличением концентрации оксида молибдена (VI) в АМ- и АМН-системах [12].

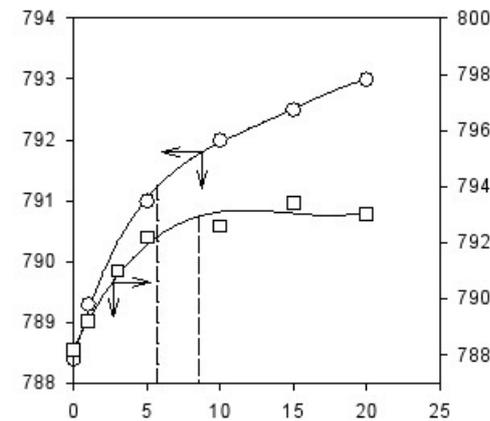


Рис. 2. Влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на величину параметров решетки шпинельной фазы в окисленных АХН- ( $2\% \text{Na}_2\text{O}$ - $x\% \text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\circ$ ) и АМХН-катализаторах ( $2\% \text{Na}_2\text{O}$ - $x\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $13\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Кроме того, на рентгенограммах АМХ-, АМХ(Мо)-, АМХН и АМХН(Мо)-образцов, содержащих  $\geq 13$  масс.  $\text{MoO}_3$  (рис. 1), присутствовали также рефлексы, примерно совпадающие с дифракционными линиями от молибдатов алюминия

или хрома; эти линии мы отнесли к сигналам отражения от так называемой «молибдатной фазы», природа которой подробнее будет рассмотрена ниже.

**Фазовый состав АМХ- и АМХН-катализаторов, прокаленных при 800 и 1000°C.** Ранее при изучении термического поведения на воздухе образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64) и АМ-катализатора на его основе ( $15\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с добавками и без добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  нами было показано [12], что фазовые превращения в алюмооксидном носителе алюмомолибденовых катализаторов ( $\gamma \rightarrow \delta, \theta$ ) происходили уже после термообработки АМ- и АМН-образцов при 800°C. С другой стороны, после прокалывания при 800°C АХ- и АМХ-образцов (с добавками и без добавок  $2\% \text{Na}_2\text{O}$ ) заметных изменений в кристаллической структуре исходной  $\gamma$ -фазы носителя обнаружено не было (табл. 2). Однако, прокалывание при 800°C приводило к исчезновению рефлексов  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в АХ-, АМХ- и АМХН-катализаторах и усилению интенсивности дифракционных линий молибдатной фазы в АМХ- и АМХН-системах.

Более резкие изменения в структуре катализаторов наблюдались после термообработки при 1000°C. Алюмооксидный носитель в АХ- и АХН-образцах, как и исходный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [12], после прокалывания при 1000°C приобретал 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 (табл. 2). Некоторое смещение рефлексов  $\theta$ -фазы оксида алюминия в АХ-образце относительно их положения в чистом  $\theta$ -оксиде алюминия, а также исчезновение в этом образце фазы  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  после его прокалывания при 1000°C, по-видимому, указывает на образование в АХ-системе твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (то же самое характерно и для АХН-образца). Формирование твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах после термообработки в ана-

Таблица 2. Фазовый состав и удельная поверхность АХ- и АМХ-катализаторов с добавками и без добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  после термообработки на воздухе (6 ч) при различных температурах

Катализатор	Удельная поверхность ( $\text{m}^2/\text{г}$ ) при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ )			Фазовый состав при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	600	800	1000	600	800	1000
$15\% \text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	125	112	34	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; следы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
$2\% \text{Na}_2\text{O}$ - $15\% \text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	123	104	54	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta$ - + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $15\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	126	24	1,27	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибд. фаза; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибд. фаза	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$2\% \text{Na}_2\text{O}$ - $15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $15\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	81	15	0,43	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибд. фаза; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибд. фаза	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

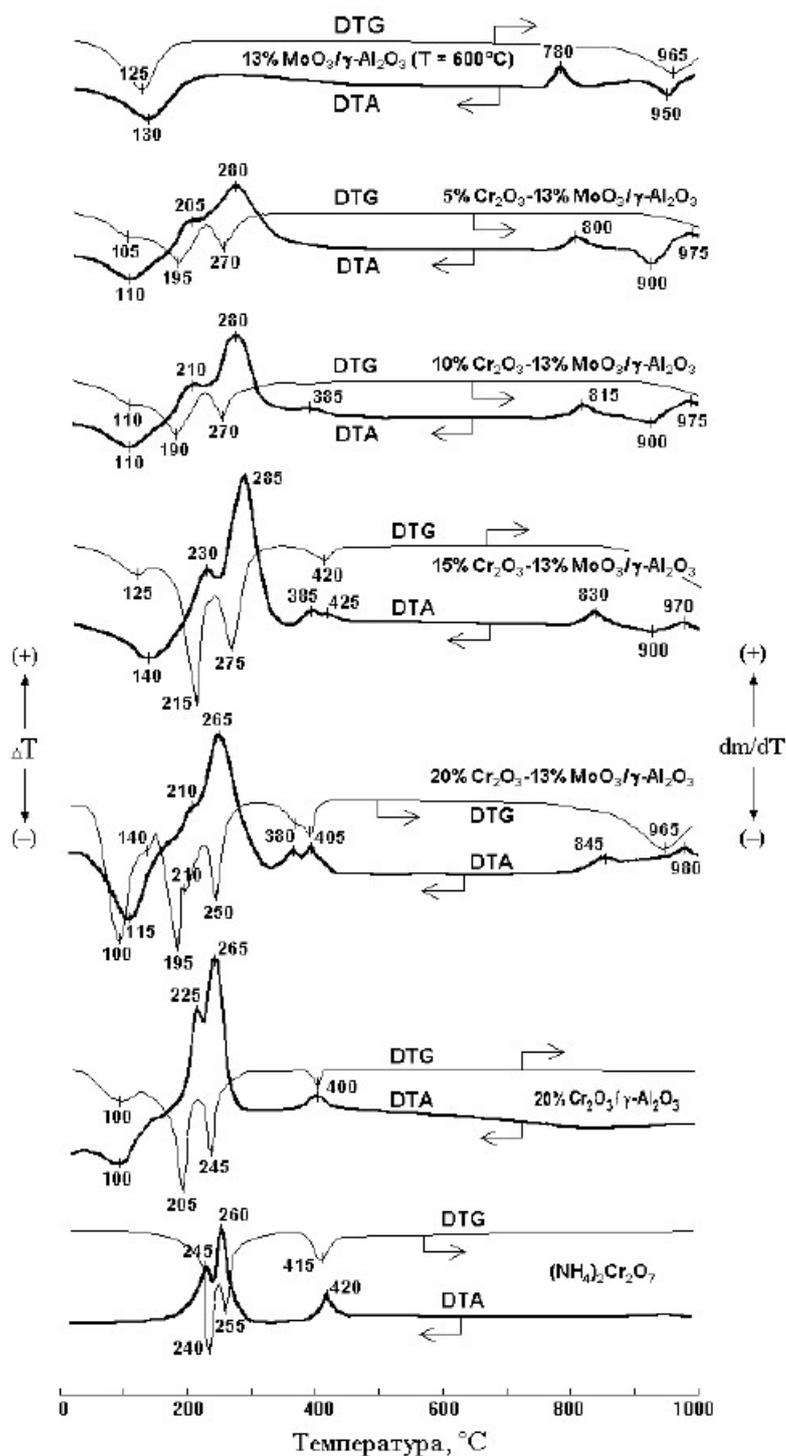


Рис. 3. Дериватограммы высушенных при 120 °С (4 ч) АМХ-катализаторов ( $x\%$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); скорость нагрева - 10 °С/мин; для сравнения приведены также дериватограммы образцов АХ-катализатора (20% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), бихромата аммония (разбавленного α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в массовом отношении ~ 1:6) и прокаленного при 600 °С (6 ч) АМ-катализатора (13% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

логичных условиях ранее зафиксировано также в работах других авторов [16-18]. На рентгенограммах АМХ- и АМХН-катализаторов, прокаленных при 1000 °С, сигналов от молибдатной фазы обнаружено не было (табл. 2); там присутствовали только рефлексы от корундовой фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более того, эти образцы имели очень низкую

удельную поверхность (табл. 2). Смещение линий α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в данных образцах ( $dln = 3,50; 2,56; 2,10; 1,75; 1,61; 1,41$  и  $1,38 \text{ \AA}$ ) относительно их положения в чистом α-оксиде алюминия ( $dln = 3,48; 2,55; 2,09; 1,74; 1,60; 1,40$  и  $1,37 \text{ \AA}$  [JCPDS 10-173]), а также отсутствие в АМХ- и АМХН-катализаторах рефлексов отдельной фазы α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (несмотря на

крайне низкую удельную поверхность данных образцов) свидетельствует о том, что в прокаленных при 1000°C АМХ- и АМХН-системах корундовая фаза представляет собой твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Термический анализ непрокаленных  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов.** На дериватограммах непрокаленных АМХ-катализаторов (x%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), т.е. высушенных при 120°C образцов, полученных после нанесения соли хрома на алюмомолибденовую основу, помимо эндозффекта с потерей массы в области 100-150°C, обусловленного удалением адсорбированной воды, наблюдаются экзозффекты с потерей массы в области 240-290, 380-390, 400-430 и 960-980°C, экзозффект без потери массы при 700-900°C, а также эндозффект с потерей массы в области 900-960°C (см. рис. 3). Все перечисленные эфффекты необратимы, и при повторной записи дериватограмм они не проявляются. В суммарном виде результаты термических исследований высушенных АМХ-образцов в интервале 700-1000°C сведены в табл. 3. Экзозффект с потерей массы в области 240-290°C (фактически состоящий из двух пиков с экстремумами в интервалах 240-260 и 260-290°C), очевидно, следует отнести к разложению бихромата аммония на поверхности алюмомолибденовой подложки, так как:

- в прокаленных АМ-образцах данный эфффект отсутствует;
- интенсивность указанного эфффекта возрастает с увеличением содержания хрома в АМХ-системах;
- аналогичный дублетный экзозффект проявляется примерно в этом же температурном диапазоне при разложении нанесенного  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , нанесенного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3).

Экзозффекты в области 700-900 и 960-980°C, как будет показано ниже, связаны с процессами образования и разложения так называемой молибдатной фазы [молибдаты алюминия, хрома и твердые растворы типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ], которая в данном случае формируется из поверхностных соединений молибдена и хрома. Положение и интенсивность экзозффектов в области 700-900°C зависели от концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в АМХ-катализаторах: с увеличением содержания хрома экстремумы данных эфффектов смещались в сторону более высоких температур (от 780 до 845°C), а их интенсивность заметно падала (табл. 3). Аналогичные эфффекты для прокаленных при 600°C  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -образцов подробнее будут рассмотрены ниже.

Экзозффекты в области 960-980°C, проявляющиеся на дериватограммах непрокаленных АМХ-катализаторов, практически совпадают (по положению на температурной шкале) с экзотермами, наблюдаемыми на термограммах высушенных при 120°C АМ-образцов с высоким содержанием  $\text{MoO}_3$  [12]. В случае АМ-катализаторов эти эфффекты связаны с образованием  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который появляется после термораспада молибдата алюминия [12]. Такая же интерпретация, очевидно, применима и для соответствующих экзотермов на термограммах высушенных АМХ-катализаторов с той лишь поправкой, что образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в последнем случае имеет место после термораспада молибдатной фазы; подтверждением этому служат данные РФА катализаторов, подвергнутых температурно-программированному нагреву до 1000°C (табл. 6) или прокаленных в течение 6 ч при 1000°C (табл. 2).

Экзозффект в области 400-430°C с небольшой потерей массы, наблюдавшийся на термограммах непрокаленных АМХ-катализаторов, содержащих

Таблица 3. Результаты термического анализа высушенных АМХ-катализаторов с различным содержанием хрома (x%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцы)

Катализатор	$T^{(\text{экзо})}_{700-900}$ <sup>а)</sup> (°C)	$I_{700-900}$ <sup>б)</sup> (усл. ед.)	$T^{(\text{эндо})}_{900-960}$ <sup>с)</sup> (°C)	$I_{900-960}$ <sup>д)</sup> (усл. ед.)
13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600°C) <sup>е)</sup>	780	75	950	72
5% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	800	73	900	18
10% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	815	62	900	10
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	830	40	900	6
20% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	845	30	отс.	—
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	—	960	222
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	—	отс.	—

<sup>а)</sup> Температура экстремума экзозффекта в области 700-900°C;

<sup>б)</sup> Интенсивность экзозффекта (площадь пика) в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

<sup>с)</sup> Температура экстремума эндозффекта в области 900-960°C;

<sup>д)</sup> Интенсивность эндозффекта (площадь пика) в области 900-960°C, отнесенная к 1 г образца.

<sup>е)</sup> Образец прокален при 600°C в течение 6 ч.

> 10 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , как и в случае АХ-систем с высокой концентрацией хрома, обусловлен образованием и кристаллизацией  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Присутствие фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в  $x\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах с высоким содержанием хрома подтверждается данными рентгенофазового анализа прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  АМХ-образцов (рис. 1 и табл. 1). Эндозэффект с потерей массы в области  $900\text{-}960^\circ\text{C}$  (рис. 3), как и в случае системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  [12], очевидно, связан с плавлением (и одновременным разложением) молибдата алюминия (см. также рис. 5). Этот эффект обычно проявляется на дериватограммах АМХ-образцов, если концентрация молибдена в них достаточно высока (не ниже 13 масс.%  $\text{MoO}_3$ ), а концентрация хрома – не выше 10-15 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С увеличением концентрации хрома в АМХ-катализаторах (при постоянной концентрации  $\text{MoO}_3$  – 13 масс.%) интенсивность рассматриваемого эффекта снижается вплоть до полного исчезновения при содержаниях  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  > 15 масс.% (табл. 3). Объяснение данного факта, интерпретированного как результат взаимодействия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  в АМХ-катализаторах, подробнее будет представлено ниже.

Экзоэффект в области  $380\text{-}390^\circ\text{C}$ , наблюдаемый на дериватограммах высушенных АМХ-образцов, в прокаленных АМ-катализаторе с аналогичным содержанием молибдена отсутствует (см. рис. 3). Следовательно, появление указанного экзотерма связано с присутствием ионов хрома в АМХ-системах. В то же время данный эффект отсутствует и на дериватограммах непрокаленных АХ-образцов (рис. 3). Таким образом, можно заключить, что появление рассматриваемого эффекта связано с взаимодействием между соединениями молибдена и хрома в АМХ-катализаторах. От-

метим также, что данный экзоэффект фиксируется, как правило, на дериватограммах АМХ-образцов с достаточно высоким содержанием хрома (> 10 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Для выяснения природы данного взаимодействия следует принять во внимание тот факт, что на поверхности окисленных АМ-катализаторов ионы молибдена (VI) могут присутствовать в составе следующих молибденосодержащих структур [10,12]: 1) рентгеноаморфные мономерные и полимерные оксомолибденовые комплексы, образующие монослой  $\text{MoO}_3$ ; 2)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и 3)  $\text{MoO}_3$ . В исследовавшихся нами прокаленных АМ-системах, готовившихся по аналогичной пропиточной методике, на основе того же носителя и при тех же условиях термообработки, объемная фаза  $\text{MoO}_3$  не была обнаружена [12]. Следовательно, в рассматриваемых АМХ-катализаторах соединения хрома могут взаимодействовать только с монослоем  $\text{MoO}_3$  и/или с объемной фазой  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Дальнейшие исследования показали, что экзоэффект при  $\sim 380\text{-}390^\circ\text{C}$  в АМХ-катализаторах наблюдался только в том случае, если исходная АМ-основа, на базе которой готовились АМХ-образцы, содержала фазу  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Естественно было предположить, что экзоэффект в области  $380\text{-}390^\circ\text{C}$  мог быть связан с взаимодействием ионов хрома с  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Справедливость такого предположения была подтверждена нами ранее в специальных экспериментах на образцах системы  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ; экзотерм в области  $380\text{-}390^\circ\text{C}$  был отнесен к разложению бихромата аммония на поверхности молибдата алюминия с образованием твердых растворов типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$  [19]. Кроме того, наличие взаимодействия между  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и соединениями хрома подтверждается также уменьшением интенсивности эндозэффекта плавления

Таблица 4. Результаты термического анализа высушенных АМХ(Мо)-катализаторов с различным содержанием  $\text{MoO}_3$  (15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $x\%$   $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцы)

Катализатор	$T^{(\text{экзо})}_{700-1000}$ <sup>а)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	$I_{700-1000}$ <sup>б)</sup> (усл. ед.)	$T^{(\text{эндо})}_{900-960}$ <sup>с)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	$I_{900-960}$ <sup>д)</sup> (усл. ед.)
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	отс.	–	отс.	–
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -1% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	отс.	–	отс.	–
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -5% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	970	28	отс.	–
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	840	40	отс.	–
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	805	31	940	11
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	790	10	955	39
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -25% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	отс.	–	960	61
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	–	960	222
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	–	отс.	–

<sup>а)</sup> Температура экстремума экзоэффекта в области  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ ;

<sup>б)</sup> Интенсивность экзоэффекта (площадь пика) в области  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ , отнесенная к 1 г образца;

<sup>с)</sup> Температура экстремума эндозэффекта в области  $900\text{-}960^\circ\text{C}$ ;

<sup>д)</sup> Интенсивность эндозэффекта (площадь пика) в области  $900\text{-}960^\circ\text{C}$ , отнесенная к 1 г образца.

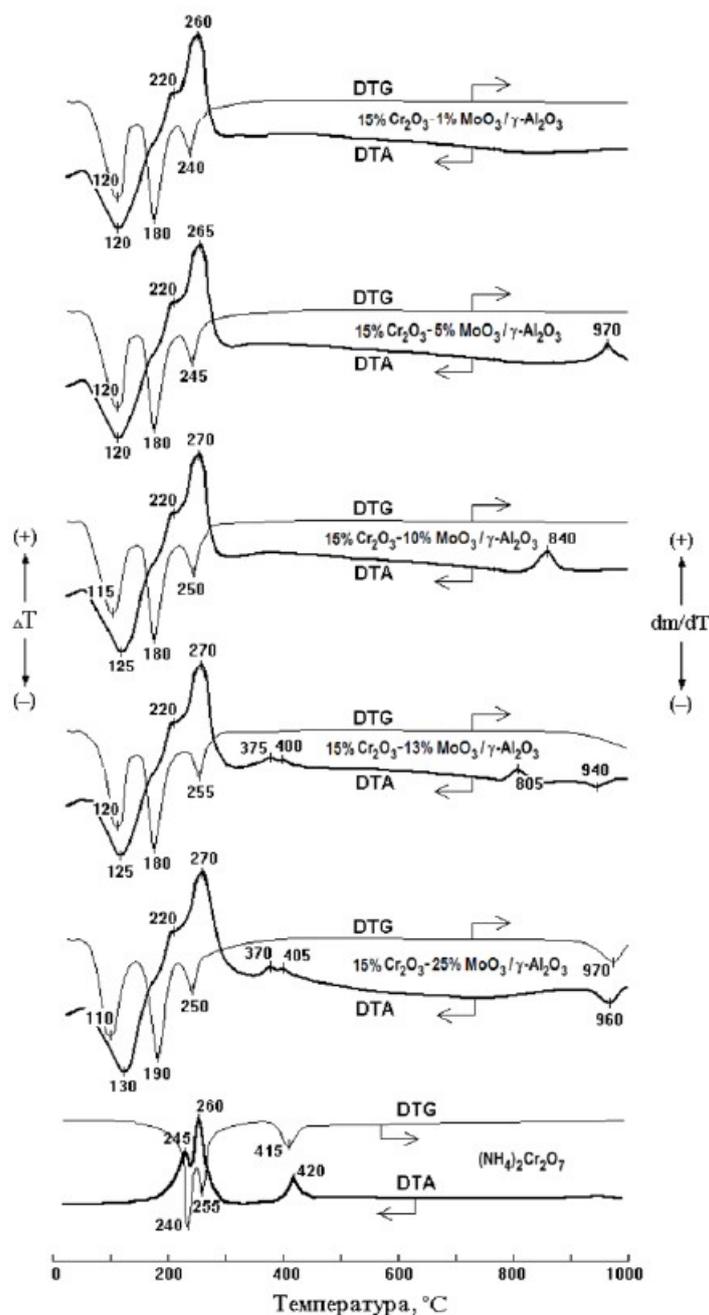


Рис. 4. Дериватограммы высушенных при 120 °С (4 ч) АМХ(Мо)-катализаторов (15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $x\%$   $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); скорость нагрева - 10 °С/мин; для сравнения здесь же приведена дериватограмма бихромата аммония, разбавленного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в массовом отношении ~ 1:6.

молибдата алюминия при 900-960 °С с ростом содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в АМХ-катализаторах (табл. 3). Молибдат хрома, а также твердые растворы типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ , в отличие от молибдата алюминия, не подвергаются плавлению в исследуемом интервале температур ( $\leq 1000^\circ\text{C}$ ) (см. табл. 3, рис. 5 и [19]). Поэтому, по мере образования  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ -подобных структур и расходования  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , величина эндоэффекта плавления молибдата алюминия должна снижаться, что и наблюдается в эксперименте.

На дериватограммах непрокаленных АМХ(Мо)-образцов с различным содержанием  $\text{MoO}_3$  при постоянной концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , т. е. в случае образцов системы 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $x\%$   $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4), наблюдались практически те же термические эффекты, что и на дериватограммах АМХ-катализаторов ( $x\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиций) (рис. 3). Проявлявшийся на этих термограммах экзоэффект с потерей массы в области 200-280 °С, состоящий из двух пиков с экстремумами при ~ 220 и 260-270 °С, очевидно,

обусловлен разложением бихромата аммония, поскольку подобный эффект наблюдался на дериватограмме исходной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (рис. 4), а также на дериватограммах высушенных АХ- и АМХ-катализаторов с различным содержанием хрома (рис. 3). Однако экзоэффект в области 400-430°C, связанный с образованием и кристаллизацией  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , на дериватограммах АМХ(Мо)-образцов фиксировался лишь при концентрациях  $\text{MoO}_3 > 10$  масс.% (хотя содержание хрома во всех образцах было одинаковым).

Отсутствие этого экзотерма на термограммах АМХ(Мо)-катализаторов с меньшими содержаниями молибдена, возможно, объясняется повышенной дисперсностью образующегося оксида хрома (III) в присутствии соединений молибдена (VI). Но при высоких концентрациях  $\text{MoO}_3 (> 10$  масс.%), когда удельная поверхность катализаторов начинает заметно снижаться и создаются более благоприятные условия для кристаллизации объемной фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , экзоэффект в области 400-430°C начинает проявляться. Такое объяснение подтверждается результатами рентгенофазового анализа АМХ(Мо)-образцов, прокаленных при 600°C: при концентрациях  $\text{MoO}_3 < 13$  масс.% рефлексы фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  на рентгенограммах этих образцов отсутствуют, но при содержаниях  $\text{MoO}_3 \geq 13$  масс.% сигналы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  становятся вполне различимыми (рис. 1 и табл. 1).

На дериватограммах АМХ(Мо)-образцов с концентрациями  $\text{MoO}_3 \geq 5$  масс.% регистрировался экзоэффект без потери массы в области 700-1000°C, положение экстремума которого на температурной шкале с увеличением содержания молибдена постепенно смещалось в более низкотемпературную область, а интенсивность при этом сначала повышалась, проходя через максимум при ~ 10 масс.%  $\text{MoO}_3$ , а затем падала – вплоть до полного исчезновения при концентрации  $\text{MoO}_3 \sim 25$  масс.% (рис. 4). Этот термический эффект, очевидно, совершенно аналогичен экзотермическим эффектам, наблюдаемым на дериватограммах АМ- [12] и АМХ-образцов (рис. 3) в интервале 700-900°C; природа его появления, как и в АМХ-системах, связана с образованием т.н. молибдатной фазы из поверхностных соединений молибдена (VI), что подробнее будет рассмотрено ниже. Кроме того, при содержаниях  $\text{MoO}_3 > 10$  масс.% на дериватограммах АМХ(Мо)-катализаторов дополнительно проявлялись экзоэффект в области 370-380°C и эндозэффект в области 900-960°C; причем их интенсивность с ростом содержания молибдена возрастала (рис. 4). Похожая картина имеет место в алюмомолибденовых системах [12]: с увеличением содержания  $\text{MoO}_3$  на дериватограммах непрокаленных АМ-образцов также наблюдается увеличение интенсивности экзоэффекта в области 350-400°C, и одновременно растет интенсивность эндозэффекта в области 900-960°C.

В случае АМ-систем эти процессы были связаны соответственно с образованием (350-400°C) и плавлением (с одновременным разложением) (900-960°C) объемной фазы  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , которая возникает в результате взаимодействия полислоев  $\text{MoO}_3$  и/или объемной фазы  $\text{MoO}_3$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких концентрациях оксида молибдена (VI) ( $> 13$  масс.%) [12]. Однако в непрокаленных АМХ(Мо)-катализаторах экзоэффект в районе 370-380°C (рис. 4), по-видимому, аналогичен соответствующему экзотерму в области 380-390°C, проявляющемуся на дериватограммах непрокаленных АМХ-катализаторов (рис. 3), и, учитывая одинаковые условия приготовления АМХ- и АМХ(Мо)-образцов (последовательность нанесения компонентов, температуры сушки и прокаливания), его, как и в случае АМХ-композиций, следует отнести к процессам образования молибдатной фазы [т.е. молибдатов алюминия, хрома и/или твердых растворов типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ] в результате взаимодействия молибдата алюминия с соединениями хрома. Подтверждением этому служат данные рентгенофазового анализа прокаленных при 600°C АМХ(Мо)-образцов (рис. 1 и табл. 1): при концентрациях  $\text{MoO}_3 > 10$  масс.% на рентгенограммах 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -x%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов появляются рефлексы молибдатной фазы, интенсивность которых растет с дальнейшим увеличением содержания молибдена. Поскольку АМХ(Мо)-образцы готовились нанесением хрома на прокаленную при 600°C алюмомолибденовую основу, то можно ожидать, что с увеличением содержания  $\text{MoO}_3$  в АМХ(Мо)-катализаторах в них, как и в АМ-системах, должно возрастать количество образующегося  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; в прокаленных при 600°C АМ-образцах молибдат алюминия появлялся при содержаниях  $\text{MoO}_3 > 10$  масс.% [12]. Этим и объясняется увеличение интенсивности эндозэффекта в интервале 900-960°C (плавление молибдата алюминия) на дериватограммах непрокаленных АМХ(Мо)-образцов и появление экзотерма в области 370-380°C [взаимодействие соединений хрома с  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ] при повышенных содержаниях  $\text{MoO}_3$  (рис. 4). Данные по положению и интенсивности термических эффектов в области 700-1000°C на дериватограммах непрокаленных АМХ(Мо)-катализаторов суммированы в табл. 4.

**Образование молибдатной фазы.** Из результатов термического анализа непрокаленных АМХ- и АМХ(Мо)- катализаторов (рис. 3-4) следует, что в процессе термообработки образцов системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  происходит образование объемных молибденосодержащих фаз, которые могут включать также и ионы хрома, т.е. смешанные Cr,Mo-содержащие структуры. Дифрактограммы прокаленных АМХ- и АМХ(Мо)-образцов (рис. 1) по внешнему виду практически не отличались от дифрактограмм прокаленных АМ-катализаторов с аналогичным содержанием молибдена, исследованных нами ранее [12], за исключением того, что

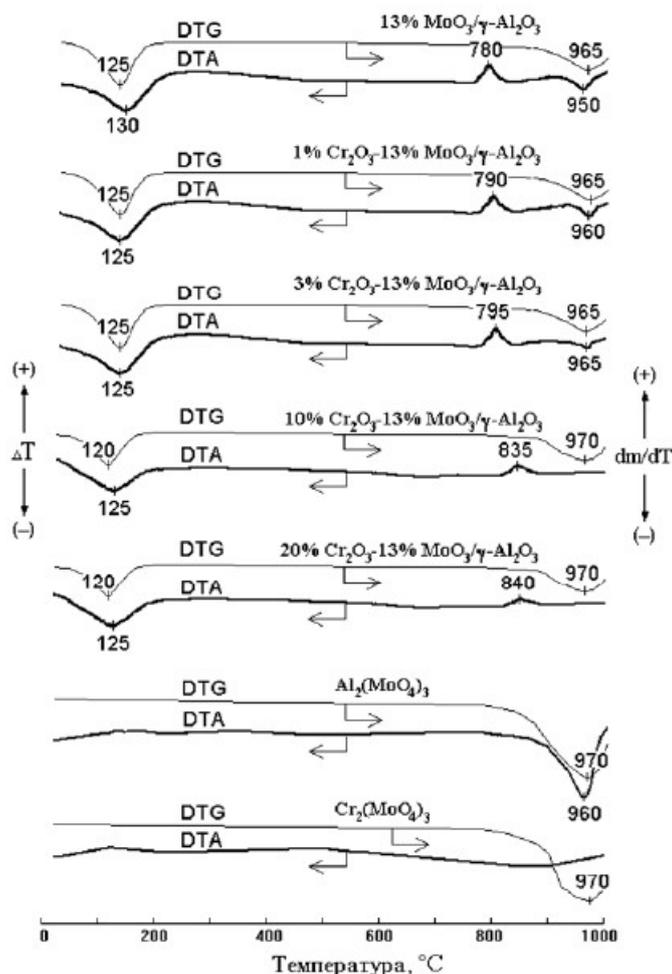


Рис. 5. Дериватограммы прокаленных при 600 °С (6 ч) АМХ-катализаторов ( $x\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64) с различным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; для сравнения здесь приведены также дериватограммы молибдатов алюминия и хрома и АМ-катализатора с 13 масс.%  $\text{MoO}_3$  (скорость нагрева - 10 °С/мин).

при высоких концентрациях хрома в хромсодержащих системах дополнительно появляются линии  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Следовательно, объемные  $\text{Cr}_2\text{Mo}$ -содержащие структуры, образующиеся в результате взаимодействия соединений молибдена и хрома, не должны сильно отличаться от структуры кристаллических соединений молибдена (VI), присутствующих на поверхности окисленных АМ-образцов (в частности, они должны быть подобны структуре молибдата алюминия). Как было отмечено выше, наиболее вероятной причиной появления экзотермических эффектов в области 370-390 °С на термограммах непрокаленных АМХ- и АМХ(Мо)-образцов может быть наличие взаимодействия между соединениями хрома и  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Образующиеся в результате этого взаимодействия структуры типа  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  и/или  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$  (при частичном замещении ионов алюминия ионами хрома в молибдате алюминия) изоморфны с молибдатом алюминия [19-21]. Различить между собой рентгенографически все эти соединения

$[\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 \text{ и } \text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3]$  при их совместном присутствии в катализаторе практически невозможно (из-за близости значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов). Поэтому далее мы будем рассматривать их суммарно как молибдатную фазу (табл. 1). Следует отметить, что в  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, содержащих < 13 масс.%  $\text{MoO}_3$ , молибдатная фаза отсутствует, а корундовая фаза  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  появляется при концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 15$  масс.% независимо от содержания молибдена (табл. 1).

**Термический анализ  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, прокаленных при 600 °С.** Дериватограммы прокаленных АМХ-катализаторов с различным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  внешне мало чем отличались дериватограммы алюмомолибденового образца с эквивалентным количеством  $\text{MoO}_3$  (13 масс.%) (рис. 5). В отличие от термограмм высушенных АМХ-образцов (рис. 3), на дериватограммах прокаленных АМХ-катализаторов отсут-

Таблица 5. Результаты термического анализа прокаленных при 600°C (6 ч) АМХ-катализаторов на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (А-64)

Катализатор	$T_{700-900}^{\text{a}}$ (°C)	$I_{700-900}^{\text{b}}$ (усл. ед.)	$T_{950-970}^{\text{c}}$ (°C)	$I_{950-970}^{\text{d}}$ (усл. ед.)	$\Delta m/m_{700-1000}^{\text{e}}$ (%)
13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	780	75	950	72	10
1% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	790	73	960	44	10
3% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	795	68	965	12	8
10% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	835	66	отс.	–	6
20% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	840	53	отс.	–	6
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	–	960	222	29
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	отс.	–	отс.	–	22

<sup>a)</sup> Температура экстремума экзоэффекта в области 700-900°C;

<sup>b)</sup> Интенсивность экзоэффекта в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

<sup>c)</sup> Температура экстремума эндоэффекта в области 950-970°C;

<sup>d)</sup> Интенсивность эндоэффекта в области 950-970°C, отнесенная к 1 г образца;

<sup>e)</sup> Относительная потеря массы в интервале 700-1000°C.

Таблица 6. Фазовый состав катализаторов, прокаленных при 600°C, после температурно-программированного нагрева на воздухе (10°C/мин) до температур начала и завершения экзотермических процессов в области 700-1000°C

Катализатор	$T_{700-900}^{\text{max}}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{700-1000}^{\text{end}}$ (°C) <sup>b</sup>	Фазовый состав
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
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% $\text{Na}_2\text{O}$ -10% $\text{MoO}_3$ $/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	750 900	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-} + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - 10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	840	800 860 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибд. фаза $\theta\text{-} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; следы молибд. фазы
2% $\text{Na}_2\text{O}$ -15% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	800 860 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\theta\text{-} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ствовали экзоэффекты в диапазонах 200-280, 380-390 и 400-430°C, связанные с разложением бихромата аммония (что, в принципе, и следовало ожидать, учитывая условия термообработки прокаленных АМХ-композиций).

Как и в случае высушенных АМХ-образцов (рис. 3 и табл. 3), на термограммах прокаленных АМХ-катализаторов с постоянной концентрацией  $\text{MoO}_3$  (~ 13 масс.%) наблюдался экзотерм без потери массы в области 700-900°C, интенсивность

которого постепенно снижалась с увеличением содержания хрома, а максимум эффекта смещался в сторону более высоких температур; параллельно с этим уменьшалась интенсивность эндоэффекта плавления молибдата алюминия в области 950-970°C вплоть до полного его исчезновения при концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 10$  масс.% (рис. 5 и табл. 5). Кроме того, с ростом содержания хрома снижалась потеря массы АМХ-образцов в интервале температур 700-1000°C, обусловленная уносом

MoO<sub>3</sub> (табл. 5), что свидетельствует об упрочнении связи оксида молибдена (VI) с другими компонентами AMX-катализаторов.

С учетом результатов исследований системы Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, описанных нами ранее в [19], данные по уменьшению потери массы в интервале 700-1000°C и снижению интенсивности эндозффекта в области 950-970°C на термограммах AMX-катализаторов с ростом содержания хрома могут быть интерпретированы как результат протекания твердофазной реакции типа:  $\frac{1}{2} x Cr_2O_3 + Al_2(MoO_4)_3 = Cr_xAl_{2-x}(MoO_4)_3 + \frac{1}{2} x Al_2O_3$

При этом образуются твердые растворы типа Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (при x < 2) или молибдат хрома (при x = 2), которые не подвергаются плавлению в исследованном интервале температур, но разлагаются при T > 850-900°C (см. [19] и табл. 5). Отсутствие точки плавления у Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в интервале 700-1000°C представляется весьма важным обстоятельством, поскольку наличие расплава на поверхности носителя является одним из ключевых факторов, способствующих протеканию фазовых переходов в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16,17].

Анализ фазового состава катализаторов, прогретых в температурно-программированном режиме (10°C/мин) до температур начала и завершения экзотермических процессов в области 700-1000°C<sup>2</sup>, показывает (табл. 6), что экзозффекты в области 700-900°C на дериватограммах алюмомолибденовых и алюмомолибденхромовых систем определенно следует отнести к образованию объемных молибдатных фаз [Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (табл. 6). Как и в алюмомолибденовых системах [12], после промотирования образцов 2 масс.% Na<sub>2</sub>O экзозффекты в интервале 700-900°C на термограммах Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов исчезали, и одновременно с этим исчезали сигналы молибдатной фазы на рентгенограммах данных образцов после их термопрограммированного нагрева до 860°C; но структура γ-фазы носителя при этом сохранялась (как и в AMX-образцах без щелочного промотора) (табл. 6). Учитывая тот факт, что в прокаленных при 600°C MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системах, содержащих ≤ 10 масс.% MoO<sub>3</sub>, объемные фазы молибдатов отсутствовали (см. [12] и табл. 1), образование этих фаз в интервале 700-900°C могло происходить только из поверхностных (монослойных) соединений молибдена (VI). С ростом содержания хрома в AMX-системах (при постоянной концентрации MoO<sub>3</sub>) усиливается прочность связей оксида молибдена (VI) с другими компонентами этих катализаторов, что отражается в снижении потери массы в области 700-

1000°C (см. табл. 5). Следствием этого, по-видимому, является стабилизация структуры оксидомолибденового монослоя, торможение процессов образования из него молибдатной фазы и сдвиг максимума экзозффекта в области 700-900°C в сторону более высоких температур (см. табл. 3 и 5).

Обратная картина наблюдается в случае AMX(Mo)-образцов: с увеличением содержания MoO<sub>3</sub> (при постоянной концентрации хрома) максимум экзотерма в интервале 700-900°C смещается в область более низких температур (табл. 4), т.е. проявляются те же закономерности, что и AM-катализаторах при повышении содержания MoO<sub>3</sub> [12]. Иными словами, с ростом концентрации оксида молибдена (VI) облегчается образование плотно упакованного монослоя MoO<sub>3</sub>, который превращается в объемные молибдаты при более низких температурах.

Более прочное связывание MoO<sub>3</sub> (минерализующего агента) с другими компонентами в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах и формирование более тугоплавких фаз [Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и/или твердых растворов типа Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], возможно, является одной из причин более высокой термостабильности алюмооксидного носителя в AMX-катализаторах по сравнению с AM-системами. Другой причиной повышенной термической устойчивости носителя в AMX-образцах может быть образование в них твердых растворов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (как и в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-композициях). При нанесении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ионы Cr<sup>3+</sup>, занимая свободные октаэдрические пустоты в дефектной решетке γ-оксида алюминия, тормозят миграцию ионов Al<sup>3+</sup> в вакантные позиции шпинельной структуры носителя (что обычно происходит при термообработке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и является причиной формирования высокотемпературных модификаций оксида алюминия) [16]. Аналогичным образом, внедрение ионов хрома в октаэдрические вакансии носителя AMX-катализаторов приводит к стабилизации структуры шпинельной фазы и повышению ее термостабильности. Наконец, следует отметить, что на термограммах всех исследованных в настоящей работе непрокаленных и прокаленных Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (рис. 3-5) эндотермический эффект плавления MoO<sub>3</sub> при 780-800°C [22] не наблюдался. Это свидетельствует об отсутствии в данных системах кристаллической фазы MoO<sub>3</sub> (в механических смесях MoO<sub>3</sub> с α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эндозффект плавления MoO<sub>3</sub> уверенно фиксировался уже при содержании MoO<sub>3</sub> ~ 5 масс.%). Вывод об отсутствии объемной фазы MoO<sub>3</sub> подтверждается также и результатами рентгенографического анализа: рефлексы MoO<sub>3</sub> на дифрактограммах нанесенных молибденсодержащих образцов, прокаленных при 600°C, обнаружены не были (см. табл. 1).

Таким образом, введение Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в алюмомолибденовые системы подавляет минерализующее

<sup>2</sup>Для катализаторов, промотированных Na<sub>2</sub>O, нижняя и верхняя границы температурно-программированного нагрева были выбраны примерно такими же, как и для образцов без щелочного промотора.

воздействие  $\text{MoO}_3$  на фазовый состав оксида алюминия [в результате появления более тугоплавких фаз типа  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  и/или  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ] и ста-

билизирует структуру шпинельной решетки алюмооксидного носителя (вследствие образования твердых растворов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мушенко Д.В., Левина М.И., Таммик М.Э. Гидрогенизация широкой фракции каталитического крекинга Ромашинской нефти на катализаторах с повышенной расцепляющей способностью // Производство моторных топлив (Тр. ВНИИнефтехим. Вып. 3). – Л.: ГНТИ. 1960. С. 173-178.
2. Любовская Т.С. Алюмохромомолибденовые катализаторы в реакциях превращения метилциклогексана и н-гептана // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. – Ташкент: ФАН. 1979. С. 40-55.
3. Петров И.Я., Допшах В.Н., Золотарев О.В., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г. Каталитические превращения примесей, сопутствующих бензолу, в процессе гидрокрекинга бензолсодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив // Вестник КузГТУ., 2004. № 4. С. 64-74.
4. Пат. 2500920 США, НКИ 260-683 3. Process and Catalyst for Dehydrogenation of Hydrocarbons / A.V. C. Dague (США); J.W. Myers (США); Phillips Petroleum Co. (США). - № 683996; Заявл. 16.07.1946; Опубл. 31.03.1950.
5. А.с. № 411887 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 15/02. Катализатор для дегидрирования этилтолуолов / Э.И. Эльберт, Ю.Н. Гарбер, Л.Г. Чуб, Р.А. Бовкун (СССР). – № 1713213/23-04; Заявл. 10.11.71; Опубл. 25.01.74, Б.И. № 3.
6. Шуйкин Н.И., Левцкий И.И. Высокотемпературная контактно-каталитическая дегидрогенизация этилциклогексана. Сообщение 1. Об основном направлении реакции // Изв. АН СССР. ОХН. 1953. № 6. С. 1003-1011.
7. Фридман В.З., Трясунов Б.Г., Петров И.Я., Эльберт Э.И. Исследование алюмомолибденхромового катализатора дегидрирования. 2. Влияние концентрации активных компонентов // Основной органический синтез и нефтехимия: Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 15. – Ярославль, 1981. – С. 17-23.
8. Петров И.Я., Фридман В.З., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И. Исследование алюмомолибденхромового катализатора дегидрирования. 4. Дегидрирование изоамиленов // Основной органический синтез и нефтехимия: Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 23. Ярославль. 1987. С. 98-108.
9. Фридман В.З. Исследование и разработка процесса дегидрирования изоамиленов на алюмомолибденхромнариевом катализаторе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, КХТИ. – 1981. – 23 с.
10. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. 551 с.
11. Корниенко Т.П. Катализаторы реакций дегидрирования углеводородов. – В кн.: Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. IV. (под ред. Я.Б. Гороховатского). – Киев: Наукова Думка. 1977. С. 147-186.
12. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Формирование объемной фазы молибдата алюминия при термопревращениях оксо-комплексов Мо (VI) на поверхности  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов // Вестник КузГТУ. 2012. №4. С. 93-105.
13. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1997.
14. Галимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масгутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия. 1973. – 191 с.
15. Иноятов Н.Ш., Любовская Т.С., Нурсеитова Т.Э., Сафаев А.С. О термодесорбции водорода с восстановленных алюмохромомолибденовых катализаторов // Ред. журн. «Кинетика и катализ». – М., 1977. – 30 с. - Библиогр.: 30 назв. – Деп. В ВИНТИ 2.03.77, № 565-77 Деп.
16. Куркова Н.С., Кацобашивили Я.Р., Акчурина Н.А. Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя алюмоокисных катализаторов // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1002-1007.
17. Кацобашивили Я.Р., Куркова Н.С., Сафонова В.Ф., Бухтеко 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.
18. Ozawa M., Kato O., Suzuki S. The Effect of a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Addition on the Phase Transformation and Catalytic Properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Treatment of Lean-Burn Exhausts // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. N 3. P. 737-741.
19. Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Фридман В.З., Кузнецова О.А. Взаимодействие оксида хрома (III) с молибдатом алюминия в процессе приготовления алюмомолибденхромовых катализаторов переработки углеводородов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 1. С. 61-70.
20. Плясова Л.М., Клевцова Р.Ф., Борисова С.В., Кефели Л.М. О новом структурном типе молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 5. С. 939-941.
21. Machiels C.J., Chowdhry U., Harrison W.T.A., Sleight A.W. Molybdate and Tungstate Catalysts for Methanol Oxidation, In: Solid State Chemistry in Catalysis (ACS Symposium series, 186<sup>th</sup> Meet. Amer. Chem. Soc., Washington D.C., Aug. 8 – Sept. 2, 1983), R.K. Grasselli (Ed.), Washington D.C., 1985. P. 103-119.
22. Молюсов М.В., Алексеев Ф.П., Луцкык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. – Новосибирск: Наука, 1978. – 320 с.

□ 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