

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 542.973:542.941.8:(547.313.5+547.592.12)**

**И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов**

### **ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ И ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА НА ДЕГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРА**

Катализаторы на основе смешанных оксидов молибдена (VI) и хрома (III), нанесенных на  $\gamma$ -оксид алюминия, обладают достаточно высокой эффективностью в различных процессах гидро- и дегидропереработки углеводородного сырья [1-5]. В большинстве случаев данные каталитические системы готовят методом последовательной пропитки алюмооксидного носителя водными растворами солей активных компонентов [2-5]. Вместе с тем известно [6-10], что физико-химические свойства и активность импрегнированных (пропиточных) катализаторов во многом зависят от способа нанесения активных компонентов, а также от природы их исходных соединений (прекурсоров). Например,  $\text{NiO}\text{-MoO}_3/\text{AlMCM}$ -образцы, приготовленные методом последовательного нанесения компонентов, обладают более высокой активностью в реакциях гидродеазотирования о-толуидина и циклогексиламина, чем аналогичные системы, полученные при совместном нанесении оксидов молибдена (VI) и никеля (II); это связано с низкой дисперсностью  $\text{NiO}$  и  $\text{MoO}_3$ , образующихся на поверхности носителя при использовании метода совместного импрегнирования [7]. С другой стороны, кобальтмолибденовые катализаторы, полученные путем одновременной пропитки фосфор- или фосфоритансодержащего гексагонального мезопористого оксида кремния соединениями кобальта (II) и молибдена (VI), более эффективны в процессе гидрообессеривания дибензотиофена, чем аналогичные образцы, приготовленные методом последовательного нанесения прекурсоров  $\text{Co}$  (II) и  $\text{Mo}$  (VI) [8,9]. А для  $\text{NiO}\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, используемых в реакции гидрирования  $\text{CO}_x$ , способ нанесения компонентов (последовательная или одновременная пропитка), с точки зрения каталитической активности, большой роли не играет, хотя дисперсность нанесенных металлов в образцах, полученных путем одновременной пропитки, была наивысшей [10]. Природа прекурсора активного компонента также оказывает заметное влияние на характеристики синтезируемых нанесенных катализаторов. Так, в ходе приготовления  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композиций путем пропитки оксида алюминия растворами нитрата хрома (III), прочно адсорби-

рующегося на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с большой вероятностью формируются катализаторы с «корочковым» типом распределения нанесенного компонента по грануле носителя (в отличие от более равномерного распределения хрома по радиусу зерна катализатора в случае пропитки оксида алюминия растворами  $\text{CrO}_3$  или бихромата аммония); при этом в случае синтеза  $\text{CuO}\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композиций путем пропитки алюмооксидного носителя растворами нитратов меди (II) и хрома (III), характер распределения ионов меди (II) и хрома (III) на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вследствие менее прочной адсорбции нитрата меди (II), по сравнению с нитратом хрома (III), зависит как от способа нанесения (последовательная или одновременная пропитка), так и очередности пропитки носителя данными компонентами [11,12].

В этой связи представляет интерес изучение влияния последовательности пропитки  $\gamma$ -оксида алюминия солями молибдена, хрома и натрия и природы исходного соединения хрома на дегидрирующую активность алюмомолибденхромнатриевых ( $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) композиций, которые ранее были предложены в качестве катализаторов для процессов дегидрирования этилтолуолов [4] и  $i\text{-C}_5$ -углеводородов [5].

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Приготовление катализаторов.** Алюмомолибденхромнатриевые (AMXH) катализаторы готовились методом «сухой» пропитки промышленного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки А-64 ( $S = 200 \text{ m}^2/\text{г}$ ;  $V_{\text{общ.}} = 0,83 \text{ см}^3/\text{г}$ ; эффективный радиус пор  $\sim 10 \text{ нм}$ ) водными растворами солей молибдена (VI), хрома (VI) и натрия. После нанесения каждого компонента импрегнаты сушились при  $T = 120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, а затем прокаливались на воздухе при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Процентное содержание компонентов в полученных образцах AMXH-катализатора составляло, масс.-%:  $\text{MoO}_3 - 13$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 70$ . В качестве сравнения были также синтезированы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композиции с аналогичной концентрацией оксидов молибдена (VI) и хрома (III), но не содержащие  $\text{Na}_2\text{O}$  (т.е.,

образцы с порядками нанесения: 1) Mo; 2) Cr и 1) Cr; 2) Mo). Кроме того, для сравнения были приготовлены  $\text{Na}_2\text{O}\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы, содержащие соответственно 13 масс.%  $\text{MoO}_3$  и 15 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и по 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а также  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (молибдат хрома был синтезирован по методике [13]). Для нанесения на поверхность алюмооксидного носителя оксидов молибдена (VI) и натрия в качестве прекурсоров во всех случаях использовались аммоний молибденовокислый (парамолибдат аммония) марки «х.ч.» и безводный карбонат натрия марки «х.ч.».<sup>1</sup> В качестве исходных соединений хрома нами были выбраны три наиболее доступных водорастворимых и легко разлагающихся в ходе термической обработки препарата хрома:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  марки «ч.д.а.»,  $\text{CrO}_3$  марки «ч.д.а.» и безводный  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  марки «ч.».

При варьировании порядка нанесения компонентов в качестве исходной соли хрома использовался  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Предварительные эксперименты показали, что варьирование последовательности нанесения натрия приводило, как правило, к переменным значениям его процентного содержания в готовом катализаторе, что было связано с вымыванием части ионов натрия при обработке пропитываемой основы раствором очередного компонента. Поэтому для сохранения постоянства содержания щелочного промотора в АМХН-системе импрегнирование раствором соли натрия при последовательной пропитке производилось только на последней стадии приготовления катализатора.

**Характеризация образцов.** Фазовый состав приготовленных катализаторов анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (HZG-4.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) и интенсивностей рентгеновских рефлексов ( $I/I_0$ ) сопоставлялись с известными табличными данными (американская база рентгено-метрических данных ICDD PDF-2 Database [14]); относительная интенсивность отдельных фаз оценивалась по площади их наиболее сильных рентгеновских линий в условных единицах. Спектры диффузного отражения исследуемых образцов регистрировались на УФ-спектрометре Shimadzu UV 300 в области 220–900 нм ( $45455\text{-}11111 \text{ см}^{-1}$ ) с

<sup>1</sup> С технологической точки зрения варьирование природы солей молибдена и натрия в процессе приготовления АМХН-катализатора не имеет большого практического значения, поскольку парамолибдат аммония является практически единственной водорастворимой солью молибдена, производимой в промышленных масштабах, а  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – одна из наиболее доступных и легко разлагающихся солей натрия, применяемая в процессе приготовления различных катализаторов.

приставкой для диффузного отражения; в качестве эталона сравнения при записи спектров нанесенных катализаторов использовался  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64)<sup>2</sup>.

Удельная поверхность катализаторов измерялась методом тепловой десорбции азота (или аргона) с использованием эталонов сравнения (пористых материалов с известной поверхностью) по методике [15].

**Каталитическая активность.** Определение каталитической активности в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен проводилось на импульсной микрокаталитической установке, созданной на базе хроматографа ЛХМ-8МД [3]. В качестве углеводородного сырья использовалась техническая фракция изоамиленов состава, масс.%: сумма изомеров изоамиленов ( $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ) – 85,50; сумма углеводородов  $C_5$  нормального строения ( $n\text{-C}_5$ ) – 10,71; сумма углеводородов  $C_1\text{-C}_4$  – 0,04; содержание изопентана ( $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ) – 2,65; содержание изопрена – 1,10. Эксперименты проводились в токе гелия при  $T = 630^\circ\text{C}$ ; условное время контактирования  $\sim 0,7$  с; объем загрузки катализатора  $\sim 0,7 \text{ см}^3$ ; объем импульса изоамиленов  $\sim 2 \mu\text{l}$ . Для разделения и анализа продуктов превращения  $iso\text{-C}_5$ -углеводородов применялась шестиметровая колонка диаметром 3 мм, заполненной диатомовым кирпичом (фракция частиц с размерами 0,25–0,50 мм), пропитанным 15 масс.% триэтиленгликольдибутиратом; скорость газоснителя (He) составляла  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; температура колонки –  $25^\circ\text{C}$ ; температура испарителя –  $50^\circ\text{C}$ . Каталитическая активность исследуемых АМХН-образцов оценивалась по степени превращения изоамиленов ( $\alpha_{i\text{-C}_5\text{H}_{10}}$ ), выходу изопрена ( $\beta_{i\text{-C}_5\text{H}_8}$ ) и селективности катализаторов по изопрену ( $\gamma_{i\text{-C}_5\text{H}_8}$ ). Поскольку в реакции дегидрирования  $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$  АМХН-катализаторы характеризовались достаточно длительным периодом разработки (выхода на максимальную активность), их каталитические свойства оценивались по средним значениям активности в интервале между 30-м и 33-м импульсами вводимого сырья.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены на рис. 1-2 и в табл. 1-2. Фазовый состав прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  на воздухе АМХ- и АМХН-катализаторов, синтезированных методом пропитки, был подробно рассмотрен нами ранее [16], и, в соответствии с данными РФА и дериватографии, он включает: 1) шпинельную фазу (ограниченный твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , покрытый высо-

<sup>2</sup> Авторы выражают глубокую признательность д.х.н. А.А. Давыдову (Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск) за техническую помощь при записи спектров диффузного отражения катализаторов.

кодиспергированными соединениями молибдена и/или хрома); 2) молибдатную фазу<sup>3</sup> (смесь твердых растворов типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ , возможно, вместе с молибдатами алюминия и хрома стехиометрического состава) и 3) корундовую фазу ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ). Было также установлено [16], что добавление 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$  к 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатору не оказывало существенного влияния на фазовый состав данного образца после термообработки при 600°C, но тормозило в нем образование объемных молибдатов алюминия и хрома (III) из поверхностных соединений молибдена (VI) в ходе прокаливания при более высоких температурах (~800°C).

Среди АМХН-катализаторов, изученных в настоящей работе, наиболее резко различались между собой образцы, полученные последовательной пропиткой и совместным нанесением компонен-

тов. Катализаторы, в которых хром и молибден вводились одновременно [т.е. образцы, приготовленные по схемам: 1) (Mo+Cr); 2) Na или (Mo+Cr+Na)], имели более низкую удельную поверхность, а их рентгенограммы характеризовались более интенсивными сигналами от молибдатной и шпинельной ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) фаз; кроме того, в этих образцах отсутствовала корундовая фаза  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (см. табл. 1 и рис. 1). При последовательной пропитке носителя активными компонентами интенсивность линий молибдатной фазы заметно снижалась; особенно это проявлялось в случае первоначального нанесения хрома на оксид алюминия [т.е. для катализаторов, приготовленных по схемам: 1) Cr; 2) Mo и 1) Cr; 2) Mo; 3) Na], а также после введения щелочного промотора в катализическую систему. Интенсивность рефлексов шпинельной фазы от порядка нанесения исследуемых

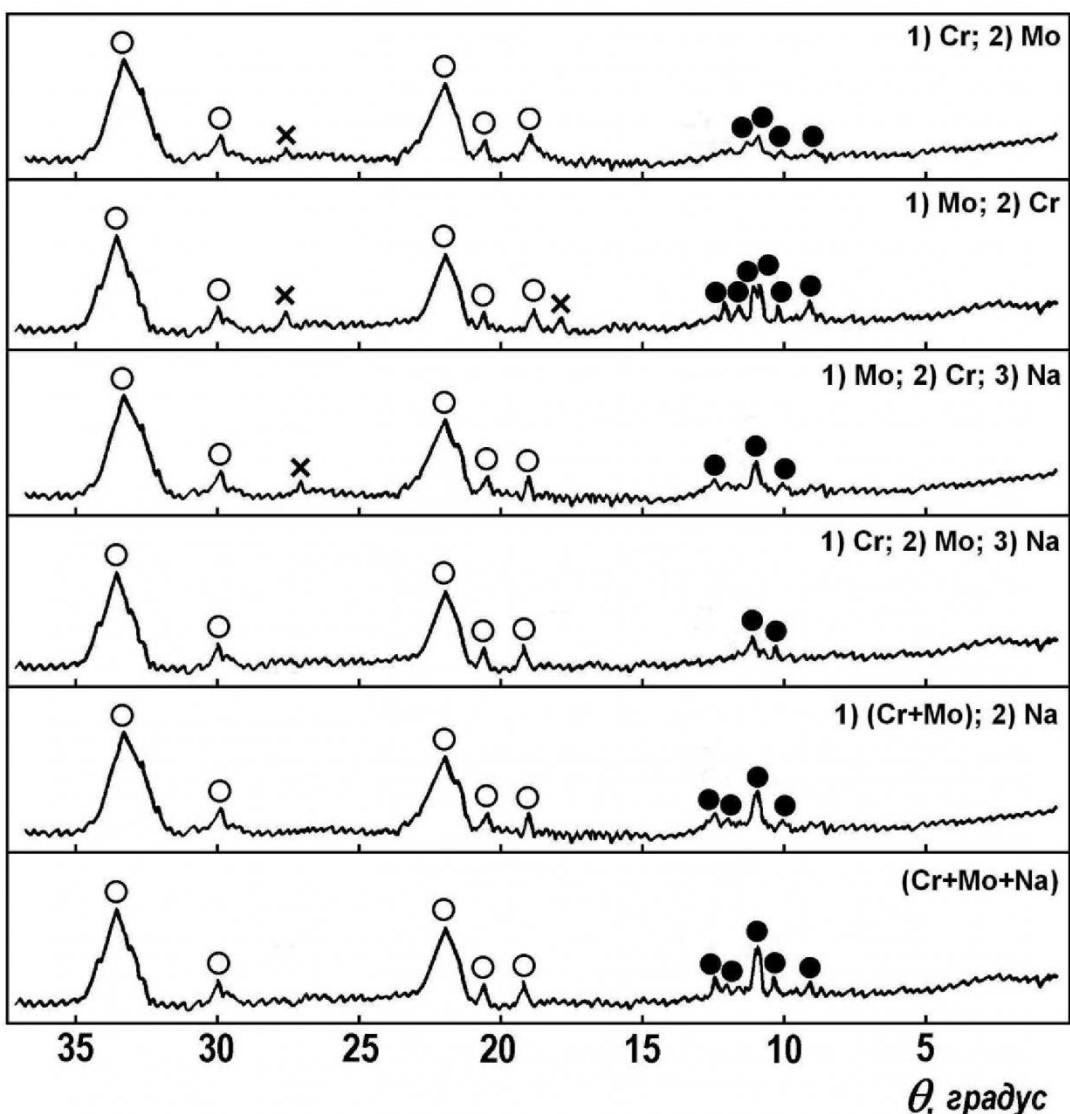


Рис. 1. Рентгенограммы прокаленных при 600 °C (2%  $\text{Na}_2\text{O}$ )-x%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - (AMX- и AMXH-системы), 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -x%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - [AMX(Mo)-система] и (2%  $\text{Na}_2\text{O}$ )-x%  $\text{MoO}_3$ -15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (AXM и AXMH-системы):

○ - шпинельная фаза (ограниченный твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ );  
 ● - молибдатная фаза [ $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$  +  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  +  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ ]; ✕ -  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

компонентов практически не зависела (табл. 1).

На рис. 2 изображены спектры диффузного отражения окисленных  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов. В качестве сравнения здесь дополнительно представлены спектры  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ , а также  $\text{Na}_2\text{O}\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов.

Электронные спектры диффузного отражения алюмомолибденовых и алюмохромовых катализаторов различного состава подробно исследовались многими авторами [17-25], спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в составе различных кристаллических структур рассмотрены в работах [13,26,27], а спектры  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов описаны нами ранее в работе [28]. В алюмомолибденовых системах поглощение в области  $\sim 250\text{-}280$  нм ( $\sim 40000\text{-}35714 \text{ см}^{-1}$ ), согласно [17-20], обусловлено соединениями Mo (VI), находящимися преимущественно в тетраэдрической координации, а поглощение в области  $300\text{-}330$  нм ( $33333\text{-}30303 \text{ см}^{-1}$ ) – полимерными комплексами Mo (VI), которые присутствуют, главным образом, в октаэдрической координации. С учетом приведенных выше литературных данных, спектр  $\text{Na}_2\text{O}\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца с 13 масс.%  $\text{MoO}_3$  и 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , представленный на рис. 2, указывает на преимущественно тетраэдрическую координацию ионов Mo (VI) в данном катализаторе.

В спектрах диффузного отражения алюмохромовых систем при низких содержаниях хрома (< 5 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) проявляются, как правило, две полосы поглощения – при  $\sim 275$  нм ( $36364 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\sim 370$  нм ( $27027 \text{ см}^{-1}$ ), – которые обусловлены переносом заряда от ионов  $\text{O}^{2-}$  к ионам  $\text{Cr}^{6+}$  в тетраэдрах  $\text{CrO}_4^{2-}$ , но имеется также небольшое плечо в области  $420\text{-}440$  нм ( $23810\text{-}22727 \text{ см}^{-1}$ ), которое связано с запрещенным по симметрии электрон-

ным переходом, обусловленным искажением тетраэдрической координации ионов  $\text{Cr}^{6+}$  на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; такое искажение обычно объясняют образованием на поверхности алюмооксидного носителя бихромато-подобных структур [17,21,22]. При концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 5$  масс.% в спектрах окисленных алюмохромовых материалов появляются дополнительные полосы поглощения при  $\sim 430\text{-}450$  нм ( $23256\text{-}2222 \text{ см}^{-1}$ ) и  $590\text{-}600$  нм ( $16949\text{-}16667 \text{ см}^{-1}$ ); одновременно усиливается интенсивность полос поглощения в интервале  $280\pm370$  нм. Считается [21,23,24], что подобные изменения в спектрах высококонцентрированных хромсодержащих катализаторов обусловлены появлением в их составе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической координации.

Спектры диффузного отражения  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов очень похожи на спектры алюмохромовых систем, причем введение 2 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$  в алюмохромовые и алюмомолибденхромовые материалы практически не оказывает влияния на характер их спектров [28]. Однако, как видно из рис. 2, интенсивность поглощения спектров  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов в видимой области (особенно для полосы поглощения с максимумом при  $\sim 600$  нм) заметно выше, чем у  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора с аналогичным содержанием хрома. Это может указывать на большее количество ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в их составе. Причем интенсивность сигналов от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в спектрах  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов зависит от способа нанесения хромового и молибденового компонентов на алюмооксидный носитель; так, наибольшая интенсивность этих сигналов наблюдалась в случае образца, приготовленного по схеме: 1) Mo; 2) Cr; 3) Na (рис. 2). Повышение интенсивности сигналов от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в

Таблица 1. Влияние последовательности нанесения компонентов на фазовый состав и интенсивность рефлексов молибдатной и шпинельной фаз в  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах<sup>a</sup>

Порядок нанесения компонентов	$S_{\text{уд.}} (\text{м}^2/\text{г})$	$I_{\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3}$ <sup>b</sup> (усл. ед.)	$I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ <sup>c</sup> (усл. ед.)	Фазовый состав
1) Mo; 2) Cr	105	12	330	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
1) Cr; 2) Mo	109	6.5	331	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (следы)
1) Mo; 2) Cr; 3) Na	80	7.5	329	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (следы)
1) Cr; 2) Mo; 3) Na	83	3,0	323	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза (следы)
1) (Cr + Mo); 2) Na	55	36	390	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза
(Cr + Mo + Na)	32	40	396	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; молибдатная фаза

<sup>a</sup> В качестве прекурсора хромового компонента при синтезе всех образцов использовался  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

<sup>b</sup> Интенсивность наиболее сильного рефлекса ( $d \sim 3,80 \text{ \AA}$ ) молибдатной фазы  $[\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3]$ .

<sup>c</sup> Интенсивность наиболее сильного рефлекса ( $d \sim 1,40 \text{ \AA}$ ) шпинельной фазы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

спектрах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (по сравнению со спектром  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца с аналогичной концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) может быть вызвано снижением в них доли ионов  $\text{Cr}^{6+}$  за счет перехода их в ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . На это указывает более низкая интенсивность в этих спектрах полос поглощения в области 275-370 нм, связанных с хроматными структурами, относительно аналогичных линий поглощения в  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе. При этом в случае  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, в котором хромовый и молибденовый компоненты наносились одновременно, снижение интенсивности сигналов от ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , по сравнению с  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцом, было менее выраженным (рис. 2).

Примечательно, что положение основных полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -композициях (т.е. линий с максимумами при  $\sim 430$ - $450$  и  $590$ - $600$  нм) несколько смещено относительно их положения в  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (460 и 605 нм), что может быть объяснено тем, что в случае нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  хромсодержащих систем мы имеем дело не с кристаллической фазой  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , а с твердым раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  либо с рентгеноаморфными  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -подобными кристаллитами, локализованными на поверхности алюмооксидного носителя [21,23]. Образование твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $(\text{Na}_2\text{O})-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $(\text{Na}_2\text{O})-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системах ранее было подтверждено данными

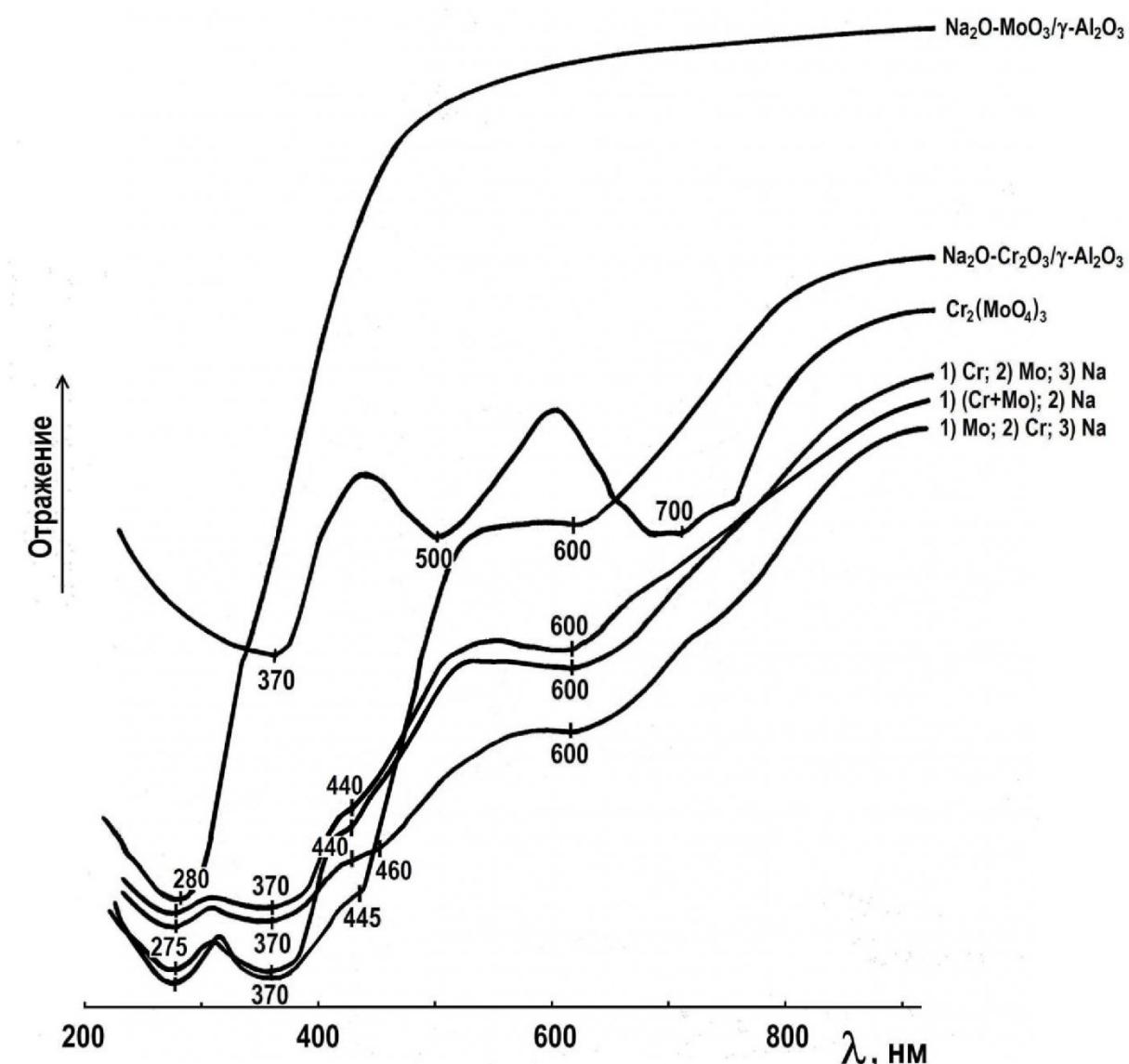


Рис. 2. Спектры диффузного отражения  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов с различной последовательностью нанесения компонентов; в качестве сравнения приведены также спектры диффузного отражения  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов.

ми рентгенографии [16,24,25].

Следует также отметить, что спектр диффузного отражения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцах заметно отличается от спектра этих ионов в молибдате хрома (рис. 2) и твердых растворах типа  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$  [13], где четко проявляются три основные полосы поглощения: 370-375 нм ( $27027\text{-}26667 \text{ см}^{-1}$ ), 495-500 нм ( $20202\text{-}20000 \text{ см}^{-1}$ ) и 685-700 нм ( $14599\text{-}14286 \text{ см}^{-1}$ ). Это означает, что структуры типа  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ , если и образуются на поверхности окисленных

$(\text{Na}_2\text{O})\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, то в очень незначительных количествах, что не оказывает существенного влияния на общий вид спектров данных материалов. Вместе с тем обращает на себя внимание наличие более высокого поглощения в области 650-750 нм в спектре  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, полученного совместным нанесением хромового и молибденового компонентов на алюмооксидный носитель [т.е. в спектре образца, синтезированного по схеме: 1) ( $\text{Cr}+\text{Mo}$ ); 2)  $\text{Na}$ ], по сравнению со спектрами катализаторов, приготовленных путем последовательной пропитки (рис. 2). Это указывает на то, что в образцах, полученных одновременной пропиткой носителя растворами прекурсоров хрома и молибдена, образуется большее количество  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ -подобных [или  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ -подобных] структур. Такой вывод подтверждается и данными рентгенофазового анализа (см. рис. 1 и табл. 1). В целом же, близость внешнего вида спектров (особенно в видимой области) обогащенных хромом (т.е. содержащих  $\sim 15$  масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов указывает на то, что большая часть хрома в этих системах находится в виде ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической координации; эти ионы присутствуют главным образом в составе твердых растворов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и/или в составе поверхностных микрокристаллитов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Результаты испытаний каталитической актив-

ности синтезированных  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов представлены в табл. 2. Основными продуктами реакции дегидрирования изоамиленов ( $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ) были изопрен ( $i\text{-C}_5\text{H}_8$ ), легкие углеводороды состава  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , водород, оксиды углерода ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ), амилены ( $n\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ), пиперилены ( $\text{C}_5$ -диены нормального строения) и циклопентадиен.

Данные по каталитической активности синтезированных АМХН-катализаторов, представленные в табл. 2, показывают, что оптимальным способом нанесения компонентов в процессе приготовления АМХН-катализатора является следующий порядок пропитки носителя: 1)  $\text{Mo}$ ; 2)  $\text{Cr}$ ; 3)  $\text{Na}$ . При первоначальном нанесении хрома на алюмооксидную основу [т.е. в случае последовательности пропитки: 1)  $\text{Cr}$ ; 2)  $\text{Mo}$ ; 3)  $\text{Na}$ ] ионы хрома в большей степени взаимодействуют с решеткой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , чем с поверхностными соединениями молибдена, что, вероятно, ухудшает дегидрирующие свойства  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца. При совместном нанесении молибдена и хрома из пропитывающего раствора [т.е. при пропитке носителя по схеме: 1) ( $\text{Cr} + \text{Mo}$ ); 2)  $\text{Na}$ ], по-видимому, облегчается взаимодействие ионов молибдена (VI) и хрома (VI) с образованием объемной молибдатной фазы. Это приводит к неравномерному распределению и пониженной дисперсности активных компонентов на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия [на что указывает более высокая интенсивность рефлексов молибдатной фазы на рентгенограмме синтезированного таким образом  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца], а также к падению удельной поверхности рассматриваемого катализатора (за счет блокирования пор носителя и/или увеличения размеров кристаллитов шпинельной фазы) (табл. 1); аналогичная ситуация имеет место и в случае одновременной пропитки носителя всеми компонентами [образец ( $\text{Cr} + \text{Mo} + \text{Na}$ )]. Подобные изменения в текстуре и структуре данных катализаторов способствуют

Таблица 2. Влияние последовательности нанесения компонентов и природы исходного соединения хрома на дегидрирующую активность

$\text{Na}_2\text{O}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора<sup>a</sup>

(Условия экспериментов: импульсная микрокаталитическая установка;  $T = 630^\circ\text{C}$ ;  $\tau_c = 0,7 \text{ с}$ .)

Последовательность нанесения компонентов	Исходное соединение хрома	$S_{\text{уд.}}$ ( $\text{m}^2/\text{г}$ )	Каталитическая активность		
			$\alpha_{i\text{-C}_5\text{H}_{10}}$ (мол.%)	$\beta_{i\text{-C}_5\text{H}_8}$ (мол.%)	$\gamma_{i\text{-C}_5\text{H}_8}$ (%)
1) $\text{Mo}$ ; 2) $\text{Cr}$ ; 3) $\text{Na}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	80	26,2	21,5	82,1
1) $\text{Cr}$ ; 2) $\text{Mo}$ ; 3) $\text{Na}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	83	19,6	15,2	77,6
1) ( $\text{Cr} + \text{Mo}$ ); 2) $\text{Na}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	55	13,4	11,7	87,8
( $\text{Cr} + \text{Mo} + \text{Na}$ )	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	32	10,8	7,6	70,4
1) $\text{Mo}$ ; 2) $\text{Cr}$ ; 3) $\text{Na}$	$\text{CrO}_3$	77	27,4	18,2	66,5
1) $\text{Mo}$ ; 2) $\text{Cr}$ ; 3) $\text{Na}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	75	23,5	14,5	61,8

<sup>a</sup> Состав катализатора, масс%:  $\text{MoO}_3 - 13$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 15$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 70$ .

уменьшению их дегидрирующей активности (табл. 2).

Анализ результатов, представленных в табл. 2, также показывает, что при использовании в качестве прекурсоров хромового компонента оксида хрома (VI) или нитрата хрома (III) вместо бихромата аммония выход изопрена и селективность в реакции дегидрирования изоамиленов заметно снижаются; особенно это проявляется в случае  $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца, синтезированного на основе нитрата хрома, где данные показатели уменьшаются почти на 30%. Снижение активности здесь может быть связано как с более низкой удельной поверхностью указанных катализитических систем [по сравнению с композициями, приготовленными на базе  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (табл. 1)], так и с неравномерным распределением ионов хрома по грануле катализатора. Наличие градиента концентрации ионов хрома по зерну катализатора могло иметь место, в частности, при пропитке алюмооксидного носителя растворами  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

[11]. Наилучшими показателями в реакции дегидрирования изоамиленов (выход изопрена – 21,5%, селективность по изопрену – 82,1%) обладал  $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, полученный с использованием в качестве исходной соли хрома  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и приготовленный путем последовательной пропитки алюмооксидного носителя растворами солей молибдена, затем хрома и, наконец, натрия (табл. 2).

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что для обеспечения максимальной активности  $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен оптимальным способом его приготовления является последовательное нанесение на  $\gamma$ -алюмооксидный носитель компонентов, составляющих указанный катализатор, согласно схеме: 1) Mo; 2) Cr; 3) Na. При этом в качестве прекурсора хромового компонента предпочтительнее использовать бихромат аммония.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мушенко Д.В., Левина М.И., Таммик М.Э. Гидрогенизация широкой фракции каталитического крекинга Ромашкинской нефти на катализаторах с повышенной расщепляющей 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 *n*-гептана // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. – Ташкент: ФАН. 1979. С. 40-55.
3. Петров И.Я., Дотшак 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 // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2004. № 4. С. 64-74.
4. Чуб Л.Г., Гарбер Ю.Н., Эльберт Э.И., Суховеев С.Г., Бовкун Р.А. Получение мезитилена способом каталитического дегидрирования // Кокс и химия. 1974. № 4. С. 31-35.
5. Фридман В.З. Исследование и разработка процесса дегидрирования изоамиленов на алюмомолибденхромнатриевом катализаторе: Автoref. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, КХТИ. – 1981. – 23 с.
6. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 380 с.
7. Sardhar Basha S., Vijayan P., Suresh C., Santhanaraj D., Shanthi K. Effect of Order of Impregnation of Mo and Ni on the Hydrodenitrogenation Activity of NiO-MoO<sub>3</sub>/AlMCM-41 Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. N 6. P. 2774-2780.
8. Nava R., Morales J., Alonso G., Ornelas C., Pawelec B., Fierro J.L.G. Influence of the Preparation Method on the Activity of Phosphate-Containing CoMo/HMS Catalysts in Deep Hydrodesulphurization // Appl. Catal. A. 2007. V. 321. N 1. P. 58-70.
9. Pawelec B., Halachev T., Olivas A., Zepeda T.A. Impact of Preparation Method and Support Modification on the Activity of Mesoporous Hydrotreating CoMo Catalysts // Appl. Catal. A. 2008. V. 348. N 1. P. 30-41.
10. Aksoylu A.E., İşli A.İ., Önsan Z. İ. Interaction between Nickel and Molybdenum in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: III: Effect of Impregnation Strategy // Appl. Catal. A. 1999. V. 183. N 2. P. 357-364.
11. Chen H.-C., Anderson R.B. Concentration Profiles in Impregnated Chromium and Copper on Alumina // J. Catal. 1976. V. 43. N 1-3. P. 200-206.
12. Chen H.-C., Gillies G.C., Anderson R.B. Impregnating Chromium and Copper in Alumina // J. Catal. 1980. V. 62. N 2. P. 367-373.
13. 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.
14. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1997.
15. Галимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия. 1973. – 191 с.

16. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. 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 // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2012. № 5. С. 94-106.
17. Iannibello A., Marengo S., Tittarelli P., Morelli G., Zecchina A. Spectroscopic Study of the Structure of Chromium (VI), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) Oxospecies on Aluminum Oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1984. V. 80. N 8. P. 2209-2223.
18. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G. Structure and Catalytic Activity of  $\text{MoO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Systems. 1. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts // J. Catal. 1975. V. 36. N 1. P. 81-92.
19. Асмолов Г.Н., Крылов О.В. Исследование окисномолибденовых катализаторов, нанесенных на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , с помощью спектров диффузного отражения // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 4. С. 1028-1033.
20. Praliaud H. Diffuse Reflectance Spectra of Molybdenum Ions Supported by Magnesia,  $\gamma$ -Alumina or Silica // J. Less-Common Metals. 1977. V. 54. N 2. P. 387-399.
21. Воробьев В.Н., Мелкумян Ф.Ш., Разиков К.Х. Влияние способа приготовления на структуру поверхностных центров с ионами хрома на окиси алюминия // Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2484-2490.
22. Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Schoonheydt R.A. A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopic Study of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 18. P. 4756-4763.
23. Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение координации поверхностных ионов хрома в алюмохромовых катализаторах и ее изменений при адсорбции различных молекул // Комплексообразование в катализе (Проблемы кинетики и катализа. Т. 13). – М.: Наука. 1968. С. 217-235.
24. Poole C.P., MacIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
25. Rubinstein A.M., Pribytkova N.A., Afanas'ev V.A., Slinkin A.A. Structure and Texture of Chromia-Alumina-Potassium Oxide Catalysts and Their Activity and Selectivity in Decomposing Isopropyl Alcohol // Actes 2-me Congr. Int. Catal. Paris. 1960. – Paris: Technip. 1961. Т. 2. Р. 1981-2003.
26. Михайлин В.В., Свирилова Р.К., Милешкин Б.Н., Воронкова В.И. Исследование оптических спектров вольфраматов различных структур, содержащих ионы хрома // Спектроскопия кристаллов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1975. С. 346-353.
27. Грум-Гржимайло С.В., Илюхин В.В., Свиридов Д.Т. Широкие полосы поглощения в спектрах кристаллов различных структур, содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$  // Спектроскопия кристаллов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1966. С. 189-194.
28. Petrov I.Y., Tryasunov B.G. Catalytic Dehydrogenation of Isopentenes to Isoprene over  $\gamma$ -Alumina-Supported  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ -Based Catalysts // Pol. J. Environ. Stud. 2005. V.14. Supplement IV. P.25-29.

Авторы статьи

Петров  
Иван Яковлевич,  
канд. хим.наук, научный сотрудник  
катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.  
; e-mail: ipetrov@kemcity.ru

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

**УДК 547.892.07**

**Л.П. Абрамова, О.Г. Альтшулер, Н.В. Малышенко, Е.В. Остапова,  
Л.А. Сапожникова, Г.Ю. Шкуренко, Г.Н. Альтшулер**

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКИСЛЕНИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ТВЕРДОФАЗНЫХ НАНОРЕАКТОРАХ**

Лекарственными препаратами для профилактики и лечения туберкулёза являются производные пиридинкарбоновых кислот [1]. Сырьевой базой их получения служат индивидуальные компоненты перегонки каменноугольной смолы:  $\beta$ -пиколин,  $\gamma$ -пиколин, хинолин, изохинолин, 2,6-лугидин. Известны многочисленные способы получения пиридинкарбоновых кислот окислением

метилпиколинов и хинолинов с помощью  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [2-6]. В качестве катализаторов в основном используются  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{TiO}_2$ . Процессы протекают с невысокими скоростями при температуре 250-270°C, с образованием побочных продуктов. Использование традиционных жидкофазных и газофазных технологий не позволяет реализовать необходимые масштабы произ-