

УДК 542.941.8:542.973:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

**СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ  
ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ И  
ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**X. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКИСЛЕННЫХ ВАНАДИЙСИЛИКАТНЫХ И ВАНАДИЙМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Настоящая статья является продолжением обзоров [1-3], посвященных рассмотрению структуры и катализитических свойств нанесенных оксиднованадиевых катализаторов дегидрирования углеводородов. В данном сообщении рассмотрена структура поверхности нанесенных  $V_2O_5/SiO_2$ - и  $V_2O_5/MgO$ -катализаторов в окисленном состоянии.

**Ванадийсиликатные катализаторы**

Оксид кремния, точнее, диоксид кремния ( $SiO_2$ ), как и оксид алюминия, также получил широкое распространение в качестве носителя при синтезе нанесенных оксиднованадиевых систем. Диоксид кремния (кремнезем) существует в кристаллическом и аморфном состояниях. Кристаллические модификации  $SiO_2$  (кварц, тридимит, кристобалит и др.) обладают сравнительно низкой удельной поверхностью и в качестве

подложек в катализе практически не применяются. В качестве носителей для катализаторов обычно используются аморфные кремнеземы (силикагели, аэросилы, силохромы, аэрогели и пористые стекла), которые имеют высокую удельную поверхность и развитую пористую структуру. Структура большинства кристаллических форм диоксида кремния основана на тетраэдрах  $SiO_4$ , которые располагаются в пространстве строго упорядоченно. Аморфный кремнезем также состоит из тетраэдров  $SiO_4$ , но они не образуют в трехмерной структуре сеток параллельных плоскостей, а отдельные тетраэдры или совокупности тетраэдров  $SiO_4$  ориентированы в пространстве случайным образом [4,5].

Поверхность кремнезема покрыта силанольными и силоксановыми группами, соотношение которых меняется в зависимости от степени гидратации поверхности  $SiO_2$  (максимальное значение составляет 4,6-4,8 OH-групп/нм<sup>2</sup> или около 8 мкмоль/м<sup>2</sup> [4]). Основные поверхностные группы кремнезема, с которыми могут взаимо-

действовать наносимые компоненты в процессе приготовления нанесенных катализаторов, приведены на рис. 1.

Образцы с содержанием 0,5-50 масс.%  $V_2O_5$  готовились пропиткой силикагеля марки АСК водным раствором метаванадата аммония с последующей сушкой при 80-90°C и прокаливанием в интервале 100-1000°C импрегнатов на воздухе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ходе термообработки системы  $V_2O_5-SiO_2$  в ней происходит ряд последовательных фазовых превращений. Выявленные авторами [10] ванадийсодержащие структуры, образующиеся на поверхности исследуемых образцов, представлены на рис. 2.

В ранних исследованиях ванадийсиликатных катализаторов (2% V/ $SiO_2$ , прокален при T = 500°) Коссе и Ван-Рейен [6] методом ЭПР обнаружили два сигнала от Ионов V<sup>4+</sup>: первый был отнесен к ионам  $(VO_4)^{4-}$ , а второй – к ионам ванадила  $(VO)^{2+}$ . Согласно данным Йошиды и др. [7], оксид ванадия (V) первоначально стабилизируется на поверхности оксида

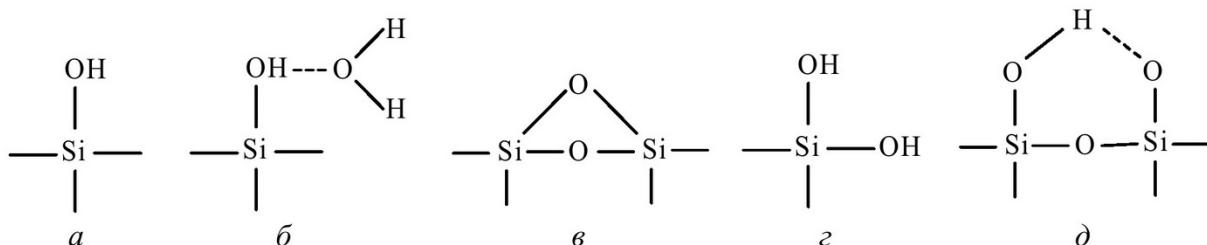


Рис. 1. Основные Si-содержащие группы, находящиеся на поверхности кремнезема:

а) силанольная (связанная) вода – свободные, отдельно стоящие OH-группы; б) физически связанные молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами; в) силоксановые группы – дегидратированные оксиды; г) близнецовые (геминальные) группы OH с одним атомом кремния; д) реакционноспособные вицинальные группы OH, преобладающие в тонкопористых кремнеземах – соседние, близко расположенные OH-группы, связанные между собой водородной связью [4].

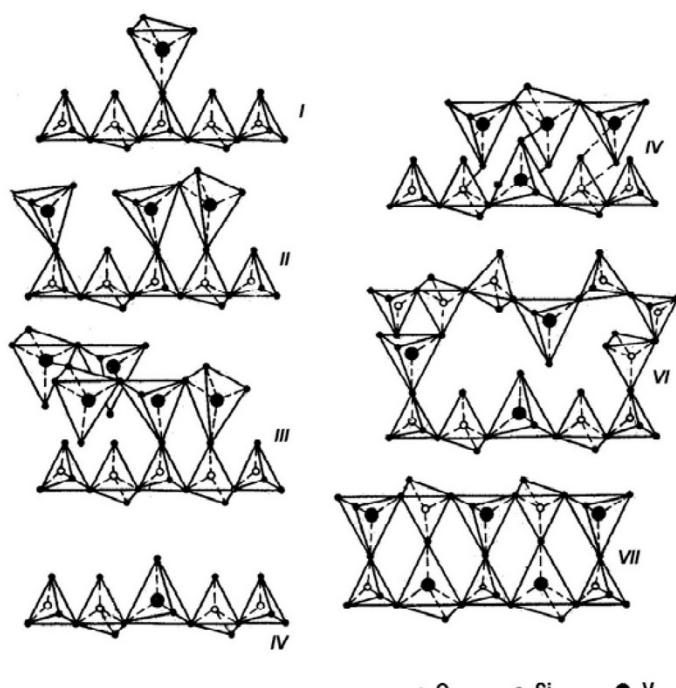


Рис. 2. Модели структур (I-VII), образующихся в  $V_2O_5/SiO_2$ -катализаторах [10].

кремния в виде изолированных, тетраэдрически координированных ионов  $VO_4$ , образующих затем сетки  $(VO_5)_n$  из искажен-

ных, квадратнопирамидально-координированных ионов V с последующим формированием кристаллитов  $V_2O_5$ , накапли-

вающихся на поверхности этих небольших сеток. Причем по сравнению с алюмооксидным носителем,  $SiO_2$ -носители стабилизируют  $VO_x$ -образования в высокодиспергированном состоянии при более высоких концентрациях ванадия [8]. По данным [9], высокодиспергированные изолированные комплексы ванадия (V) присутствуют на поверхности  $V_2O_5/SiO_2$ -катализаторов лишь при относительно низких содержаниях  $V_2O_5$  (< 10 вес.%); при более высоких концентрациях ванадия преобладают кристаллические формы  $V_2O_5$ .

Уже в момент адсорбции осуществляется химическое взаимодействие метаванадата аммония с силикагелем, в результате которого на поверхности образуются тригонально-пирамидальные ионы ванадия. В образцах с умеренным содержанием ванадия наблюдается ассоциация близлежащих ванадат-ионов с образованием цепей и пленок из тригонально-

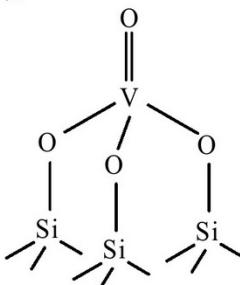
Таблица 1. Концентрационные и температурные интервалы образования различных структур в катализаторах  $V_2O_5-SiO_2$  [10]

Структура	Симметрия окружения иона ванадия	Концентрация $V_2O_5$ (масс.%)	Температура (°C)	Примечания
Изолированные и ассоциированные комплексы типа I и II	$C_{3v}$	0,5-10	100-200	Расположены на поверхности силикагеля. При переходе от I к II степень искажения координационной сферы $(VO_4)^{3-}$ уменьшается
Фаза $NH_4VO_3$	$C_{3v}$	20-50	100-200	
Изолированные ионы (структуры типа IV)	$E_6$	0,5-5,0	300-1000	Находятся как на поверхности, так в составе цепи $(SiO_4)$ -тетраэдров; с увеличением температуры доля последних растет
Ассоциированные комплексы типа V	$C_{3v}$ ( $T_d$ )	1,0-50	300-600	Ионы ванадия в 4- и 5-валентном состояниях; с увеличением концентрации ванадия растет вандильный характер связи вдоль аксиальной оси
Фаза $V_2O_5$	$C_{3v}^*$	10-50	300-600	В приповерхностном слое большая концентрация дефектных ионов $V^{4+}$
Структуры типа VI и VII	$T_d$	0,5-50	900-1000	С увеличением концентрации ванадия доля структуры VII растет. Ионы ванадия находятся в высшем валентном состоянии

пирамидальных комплексов ванадия. Нанесение большого количества ванадия приводит к полислойному покрытию поверхности  $\text{SiO}_2$  метаванадатом аммония, причем ионы  $(\text{VO}_4)^{3-}$  в приповерхностном и отдаленных слоях структурно неравнозначны. Повышение температуры до 300–600°C приводит к разложению метаванадата аммония, в результате чего образуется фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Последняя наблюдается даже в тех образцах (5–10 масс.%), где не достигнуто монослойное поверхностное покрытие. Немаловажную роль в ее структурообразовании играет носитель, причем в приповерхностном слое дефектность фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$  значительно выше, чем в объеме. Ранее [6] рентгенографически было показано присутствие в системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ , однако взаимодействие ее с подложкой данным методом обнаружить не удалось. Авторами [10] установлена структурная неравнозначность ионов ванадия в приповерхностном и более отдаленных слоях. На это однозначно указывает возрастание  $g$ -фактора сигнала ЭПР ионов  $\text{V}^{4+}$ , наблюдаемое по мере увеличения общего содержания ванадия. В области умеренных концентраций в системе образуются ассоциаты, химически связанные с поверхностью силикагеля, причем часть ионов ванадия в ассоциированных комплексах входит в состав цепей  $(\text{SiO}_4)$ -тетраэдров. Другой отличительной характеристикой этих комплексов и ассоциатов, образующихся при низких температурах активации, является более прочная аксиальная связь, приобретающая при прокаливании «ванадильный» характер. В области малых и умеренных концентраций часть ионов ванадия присутствует в системе в изолированном состоянии. Выше 600°C в системе происходит новая стадия структурных превращений, в ходе которой осуществляется глубокое химическое взаимодействие  $\text{V}_2\text{O}_5$  с

силикагелем, причем все дефектные ионы окисляются до пятивалентного состояния. При высоких температурах происходит спшивание цепей силикагеля новыми силоксановыми и мостиковыми связями  $-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-$ , причем доля последних с ростом содержания ванадия возрастает. Все описанные выше структуры, а также концентрационные и температурные интервалы их образования приведены в табл. 1 [10].

Координация и локальная структура оксидных соединений V (V) на поверхности  $\text{SiO}_2$  (0–10 вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ) были изучены Дасом и др. [11] методами  $^{51}\text{V}$ -ЯМР- и КР-спектроскопии. Сравнение полученных данных с аналогичными спектрами двух модельных соединений с известной кристаллической структурой –  $[\text{Ph}_3\text{SiO}]_3\text{VO}$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{VO}]_2$  – позволяет сделать однозначный вывод, что соединения ванадия на дегидратированной поверхности оксида кремния находятся в виде «трехножной» структуры  $(\text{SiO}_3)\text{V}=\text{O}$ :



В случае, если на поверхности ванадийсиликатного катализатора присутствует адсорбированная вода, то ионы V(V) становятся пятикоординированными (как и в кристаллическом  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), и это окружение резко отличается от октаэдрической координации поверхностных декаванадатов, наблюдавшихся в гидратированных алюмованадиевых и титанванадиевых образцах. Поверхностные соединения ванадия в гидратированных ванадийсиликатных катализаторах могут быть интерпретированы как гидратированные аморфные кластеры  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Эти результаты подтверждают ранее

высказанную гипотезу авторов этой статьи том, что сильватиоксаны являются весьма подходящей модельной системой для описания структуры поверхности гидроксилированного оксида кремния [11].

Фиерро и сотр. [12] исследовали с помощью ЭПР-спектроскопии, хемосорбции  $\text{O}_2$  и РФЭС структурные превращения в ходе синтеза и термической активации низкопрентных оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на оксид кремния в широком интервале температур. Авторы обнаружили три сигнала ЭПР в исследуемых образцах: А (восстановленные фазы оксида ванадия), В (ионы  $\text{V}^{4+}$  в составе аморфного  $\text{V}_2\text{O}_5$  вискаженном аксиальном поле лигандов) и С (ионы  $\text{VO}^{2+}$  в некоторых статических искаженных состояниях). Относительная интенсивность сигналов изменялась в зависимости от условий предварительной обработки, концентрации ванадия и метода приготовления образцов. Данные по хемосорбции  $\text{O}_2$  показывают, что количество центров ванадия, способных адсорбировать кислород, также меняется в зависимости от содержания ванадия и метода приготовления катализаторов. Результаты ЭПР и РФЭС показали, что состав и структура поверхностных ванадийсодержащих функциональных групп в высокодисперсном оксиде ванадия в большей степени зависят от условий предварительной обработки, чем аналогичные группы в нанесенных на оксид кремния оксиднованадиевых катализаторах [12].

### Ванадиймагниевые катализаторы

Ванадиймагниевые катализаторы считаются одними из наиболее известных высокоактивных катализаторов окисилистического дегидрирования углеводородов (в первую очередь, этилбензола в стирол) [13–16]. В связи с этим система  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  на протяжении последних не-

скольких десятков лет привлекает большое внимание исследователей в различных странах мира. Ее особенностью является то, что носителем здесь служит оксид металла ( $MgO$ ) с типичными основными свойствами,

сингонии (кристаллическая структура типа браннерита) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9,279 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,502 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,731 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 111,77^\circ$ ; пространственная группа  $C2/m$ ;  $Z =$

ры до  $738\text{-}767^\circ\text{C}$  устойчивой является  $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , в интервале от  $738\text{-}767^\circ\text{C}$  до  $910\text{-}918^\circ\text{C}$  –  $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , а выше  $910\text{-}917^\circ\text{C}$  до температуры перитектического плавления ( $1135 \pm 10^\circ\text{C}$ ) –  $\gamma\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .  $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  имеет структуру, полностью изоморфную пированадатам никеля и кобальта со следующими параметрами моноклинной ячейки:  $a = 6,605 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,415 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,487 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 100,6^\circ$ ; пространственная группа  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{расч.}} = 3,365 \text{ г}/\text{см}^3$ .  $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами ячейки:  $a = 13,767 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,414 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,912 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 81,42^\circ$ ;  $\beta = 106,82^\circ$ ; пространственная группа  $PI$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{расч.}} = 3,24 \text{ г}/\text{см}^3$ ; при длительном отжиге при  $T < 700^\circ\text{C}$  он переходит в  $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Ортованадат магния,  $Mg_3(VO_4)_2$ , изоструктурен ортованадату цинка и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6,053 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,442 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,330 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $Cmca$ ;  $Z =$

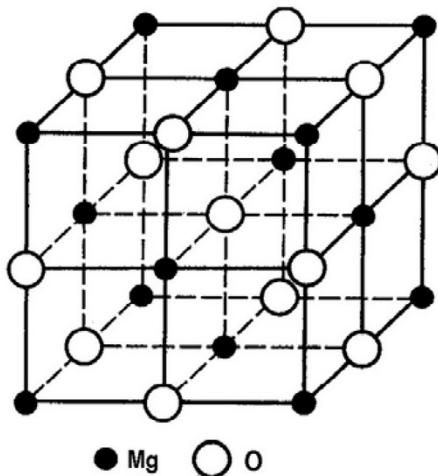


Рис. 3. Кристаллическая структура  $MgO$  [17].

что способствует формированию на его основе высокоселективных катализаторов дегидрирования углеводородов без дополнительного введения щелочных промоторов.  $MgO$  (периклаз) имеет кристаллическую структуру типа  $NaCl$  с кубической решеткой (параметр элементарной ячейки  $a = 4,2112 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ;  $Z = 4$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 3,63 \text{ г}/\text{см}^3$ ), в которой каждый из составляющих ионов ( $Mg^{2+}$  и  $O^{2-}$ ) октаэдрически координирован шестью противоположными ионами (рис. 3) [17].

К настоящему времени в системе  $V_2O_5\text{-}MgO$  надежно зафиксировано образование лишь трех различных соединений оксидов магния и ванадия (V): 1) ортованадата магния,  $Mg_3(VO_4)_2$  или  $Mg_3V_2O_8$ ; 2) пиро- или диванадата магния,  $Mg_2V_2O_7$  и 3) метаванадата магния,  $Mg(VO_3)_2$  или  $MgV_2O_6$ ; сообщения отдельных авторов о возможности образования также фаз  $MgV_4O_{11}$ ,  $MgV_6O_{16}$  в более поздних работах не подтвердились [18]. Метаванадат магния кристаллизуется в моноклинной

$2; D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 3,63 \text{ г}/\text{см}^3$ . Пированадат магния существует в трех полиморфных модификациях: от комнатной температу-

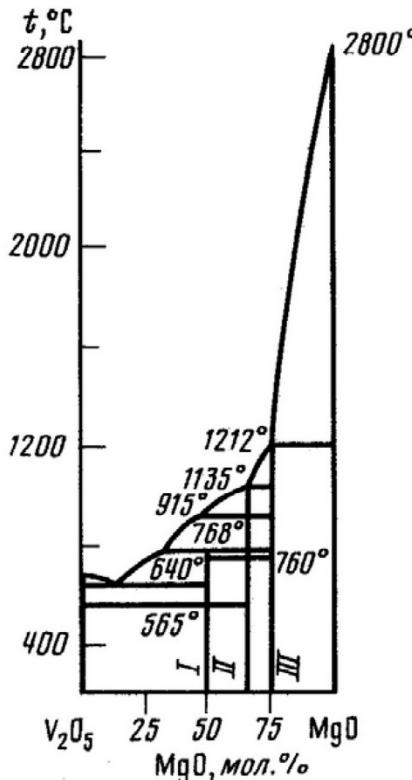


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы  $V_2O_5\text{-}MgO$ : I –  $Mg(VO_3)_2$ ; II –  $Mg_2V_2O_7$ ; III –  $Mg_3(VO_4)_2$  [18].

4;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 3,486 \text{ г/см}^3$  [18].

Фазовая диаграмма системы  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  изображена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, эвтектическая смесь метаванадата магния и оксида ванадия (V) плавится при  $640^\circ\text{C}$  и содержит 85 мол.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Точка перитектического плавления метаванадата магния расположена в области 32 мол.%  $\text{MgO}$ , а точки перитектического плавления пиро- и ортованадатов магния практически совпадают с ординатой состава соединений. Плавление мета-, пиро- и ортованадатов магния соответственно происходит при 768, 1135 и  $1212^\circ\text{C}$  [18].

Изучение импрегнированных ванадиймагниевых катализаторов с помощью ИК- и ЭПР-спектроскопии показало [19], что в системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  присутствуют три основные структуры: 1) поверхностные тетраэдрические комплексы симметрии  $T_d$ , объемные ионы  $(\text{VO}_4)^{3-}$  в составе фазы ортованадата магния (симметрия  $T_d$ ) и поверхностные искаженно-октаэдрические ванадильные комплексы симметрии  $C_{4v}$ .

Поверхностные тетраэдрические комплексы образуются уже в момент нанесения метаванадата аммония на поверхность  $\text{MgO}$  и с увеличением

температуры прокаливания переходят в фазу ортованадата магния. Содержание последнего в ванадиймагниевых образцах постоянно растет с увеличением концентрации ванадия и температуры прокаливания. Выше  $800^\circ\text{C}$  в ортованадате магния происходит структурное превращение, в ходе которого симметрия тетраэдрических ионов понижается до  $C_{3v}$  (или, возможно, до  $C_{2v}$  или  $C_i$ ). Как и в алюмованадиевых катализаторах, комплексы ассоциированы друг с другом посредством мостиковых связей  $-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-$  в плоскости квадрата. [19]. Перечисленные выше структуры суммированы в табл. 2.

Подробное исследование процессов формирования структуры нанесенных ванадиймагниевых катализаторов с помощью комплекса различных физико-химических методов (термический анализ, РФА, УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопия) было выполнено Козловым и сотр. [20]. На термограммах непрокаленных ванадиймагниевых образцов (1-50 вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), полученных пропиткой оксида магния водным раствором миаванадата аммония, наблюдаются два основных эндотермических эффекта при  $140\text{-}175^\circ\text{C}$  и  $380\text{-}440^\circ\text{C}$ , сопровождаемые поте-

рьем массы. Эти эффекты характерны для гидроксида магния и могут быть отнесены к удалению структурно- и неструктурно-связанной, межсолевой и адсорбированной воды. Выделение воды, сопровождающее данные процессы, подтверждается также результатами экспериментов по привесу емкостей с ангидроном, поглощающим воду. Эффекты, связанные с разложением соли ванадия на поверхности  $\text{MgO}$ -носителя, в случае образцов, содержащих менее 16 вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , были незначительными. На кривой ДТА образца, содержащего 16 вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , наблюдается небольшой экзоэффект в области  $630\text{-}700^\circ\text{C}$ , интенсивность которого увеличивается с дальнейшим повышением концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; данный эффект может быть отнесен к образованию нового химического соединения. После термообработки при  $550^\circ\text{C}$  рентгенограммах исследуемых образцов содержат рефлексы, соответствующие фазе  $\text{MgO}$ , но не содержат рефлексов фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ . На дифрактограммах образцов, содержащих  $\geq 16$  вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обнаруживаются слабые рефлексы с  $d \sim 3,29; 3,03$  и  $2,66 \text{ \AA}$ ; с увеличением температуры прокаливания их интенсивность возрастает [20].

Таблица 2

Концентрационные и температурные интервалы образования различных ванадийсодержащих структур в системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  [19]

Структура	Симметрия окружения иона ванадия	Концентрация $\text{V}_2\text{O}_5$ (масс.%)	Температура ( $^\circ\text{C}$ )	Примечания
Поверхностные ионы $(\text{VO}_4)^{3-}$	$T_d$	0,5-50	100-500	Образуются в момент нанесения. При высоких температурах переходят в фазу ванадата магния
Ассоциированные поверхностные ванадильные комплексы	$C_{4v}$	0,5-50	300-600	Ассоциированы посредством мостиковых связей в плоскости квадрата
Объемные ионы $(\text{VO}_4)^{3-}$	$T_d$	1-50	100-600	Образуются при нанесении метаванадата аммония, а также при прокаливании из поверхностных тетраподрических комплексов

Указанные рефлексы принадлежат структуре ортovanадата магния  $Mg_3(VO_4)_2$ ; образованию этого соединения, по-видимому, соответствует экзо-эффект при 630–700°C на дифрактограммах ванадиймагниевых катализаторов. Присутствующие не дифрактограммах высококонцентрированных  $V_2O_5/MgO$ -образцов слабые рефлексы с  $d \sim 2,34; 1,65$  и  $1,41 \text{ \AA}$ , относящиеся к структурам  $V_2O_3$  и  $VO_2$  позволяют сделать вывод о наличии ионов трех- и четырехвалентного ванадия (хотя и в небольших количествах) даже в составе окисленных катализаторов. Авторы [20] делают следующие предположения относительно характера процессов, происходящих в ходе приготовления ванадиймагниевых катализаторов. При «мокрой» обработки оксида магния растворами солей его поверхность гидроксилируется с образованием гидроксида магния. На первых этапах термической активации образцы теряют адсорбированную и структурно-связанную воду; дегидроксилирование поверхности, приводящее к значительной потере массы, и разложение ванадата аммония прекращается к 500–550°C, происходит стабилизация поверхности. В процессе такой активации формируется катализатор со следующими структурными характеристиками: удельная поверхность 100–120  $\text{m}^2/\text{г}$ , объем пор 0,6–0,75  $\text{cm}^3/\text{г}$  с преобладающим размером пор 200–500 Å. При повышении температуры активации до 750–850°C происходит окончательное дегидроксилирование поверхности, укрупнение пор и уменьшение поверхности. Использование для приготовления катализаторов оксида магния с низкой удельной поверхностью, а также предварительно прокаленной при температуре более 600°C смеси  $V_2O_5 + MgO$  приводит к тому, что образцы в процессе «мокрой» обработки гидроксилируются незначительно, и, по-видимому, вслед-

ствие этого имеют слабо развитую поверхность. При приготовлении катализаторов, помимо изменения их текстурных характеристик, в них также происходит изменение валентного и координационного состояния ванадия. Согласно данным УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопии, пентоксид ванадия в активированных при 550°C ванадиймагниевых образцах с исходной расчетной концентрацией  $V_2O_5$  не выше 16,0% не обнаруживается. Это, по-видимому, является следствием либо мелкодисперсного распределения его в оксиде магния, либо, что более вероятно, – образования ванадиймагниевых структур, в которых ионы ванадия находятся в тетраэдрической и октаэдрической координациях с преобладанием последней. При этом в процессе термической обработки образца при его дегидроксилировании происходит частичное восстановление октаэдрических ионов  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$ , фиксируемое спектрами ЭПР и диффузного отражения, с образованием вакантных мест [20].

В образцах, полученных в условиях высокотемпературной обработки (850°C), происходит взаимодействие ионов ванадия с  $MgO$  с образованием ванадатов магния регулярной структуры  $Mg_3(VO_4)_2$  с тетраэдрически координированными ионами ванадия, которые фиксируются рентгенофазовым, термогравиметрическим анализами и ИК-спектрами. При более низкотемпературной термообработке (550°C) взаимодействие ионов ванадия с оксидом магния, вероятно, ограничивается преимущественным образованием ванадатов магния нерегулярной структуры, возможно, типа  $Mg_2V_2O_7$  с октаэдрически координированными ионами ванадия. Следует отметить, что в бинарных образцах ванадиймагниевых катализаторов, приготовленных пропиткой  $MgO$  раствором натриевой соли ванадия, не разлагающейся при тер-

мообработке до 550°C, наблюдается наличие фазы ванадата натрия с координацией искаженного тетраэдра. Использование в качестве носителя оксида кальция не приводит к образованию ионов  $V^{5+}$  в октаэдрической координации, координация их не меняется и приведении изучаемых модификаторов. В отличие от ванадиймагниевой ванадий кальциевая система не восстанавливается [20].

На основании данных ЭПР-, ИК-спектроскопии и температурно-программированного восстановления авторы [21] исследовали характер взаимодействия между  $V_2O_5$  и  $MgO$  в  $V_2O_5/MgO$ -системе.

Данные ТПВ (поглощение водорода) показывают, что при 1073 К происходит практически полное восстановление  $V_2O_5$  до  $V_2O_3$ .

Результаты ЭПР восстановленных ванадиймагниевых образцов свидетельствуют о присутствии на их поверхности двух типов ионов  $V^{4+}$ . 1-ый сигнал с параметрами  $g_{\perp}^1 = 1,980$ ,  $A_{\perp}^1 = 68,4 \text{ Гс}$  и  $g_{\parallel}^1 = 1,938$ ,  $A_{\parallel}^1 = 192,7 \text{ Гс}$  появлялся при 673 К и достигал максимума при 873 К, 2-ой сигнал с  $g_{\perp}^2 = 1,978$ ,  $A_{\perp}^2 = 81,7 \text{ Гс}$  и неидентифицированным  $g_{\parallel}^2$  наблюдался при 873 К и достигал максимума при 973 К.

Оба сигнала исчезали при более высоких температурах восстановления. Первый сигнал (изолированные, плохо восстанавливющиеся ионы  $V^{4+}$ ) был аналогичен описанному Акимотову и др. [22], тогда как второй, по-видимому, относится к изолированным ионам  $V^{4+}$ , восстанавливаемость которых еще более затруднена.

Хорошо разрешенная сверхтонкая структура обоих сигналов указывает на высокодисперсное их состояние и исключает присутствие кристаллического  $V_2O_5$  и полислоев  $V_2O_5$ , где ион ванадия взаимодействует с соседними ионами ванадия.

Двум типам ионов  $V^{4+}$  в ванадиймагниевых катализаторах соответствуют два типа нанесенных ванадийоксидных структур.

Их наличие проявляется на кривых ТПВ в виде двух пар пиков восстановления при 803 и 893 К и при 933 и 1033 К, которые обусловлены протеканием двухстадийного процесса восстановления оксида ванадия (V):  $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ . На основании смещения полосы поглощения связи Mg-O при  $843 \text{ см}^{-1}$  (для чистого носителя) в длинноволновую область ( $\sim 790 \text{ см}^{-1}$ ) в ванадиймагниевых образцах авторы [21] предполагают, что это может быть объяснено внедрением ионов ванадия в решетку MgO. При нанесении  $V_2O_5$  на  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ИК-полосы поглощения носителей не менялись, но в случае ванадиймагниевой системы (5,1 вес.%  $V_2O_5/\text{MgO}$ ) наблюдались изменения ИК-спектров как MgO, так и  $V_2O_5$ . Это, по мнению авторов [21], свидетельствует о тесном взаимодействии между указанными оксидами.

Поскольку кристаллическая фаза  $V_2O_5$  в исследованных катализаторах с помощью РФА не наблюдалась, авторы [20] предполагают образование на поверхности исследованных ими

$V_2O_5/\text{MgO}$ -образцов тонких слоев поверхностного V-Mg-O-соединения, которое образуется в результате внедрения ионов ванадия в несколько слоев поверхности MgO.

Позднее [23] несколько методик, таких как ИКФП-спектроскопия, РФА и  $\text{H}_2$ -ТПВ были применены для характеристики физико-химических свойств ванадиймагниевых катализаторов окислительного дегидрирования пропана, синтезированных комбинацией методов пропитки и осаждения. Данные РФА подтвердили, что V-Mg-O-оксидный катализатор состоит из фазы ортovanадата магния  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  с тетраэдрически координированными ионами ванадия ( $\text{VO}_4$ ) и фазы периклаза ( $\text{MgO}$ ). Внедрение магния в ванадиевую фазу тормозит образование  $V_2O_5$ , содержащего на поверхности V=O-связи [23].

Огановски и Мишта [24] с помощью методов РФА и электронной микроскопии изучили систему  $V_2O_5/\text{MgO}$ , катализирующую реакцию окислительного дегидрирования этилбензола в стирол.

Найдено, что ортovanадат магния  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  появляется в исследуемых катализаторах, прокаленных при  $600^\circ\text{C}$ , в форме мелких кристаллитов диаметром менее 50 Å. Термообра-

ботка при  $800^\circ\text{C}$  приводит к изменению степени дисперсности фаз, аналогично тому, что имеет место в ходе реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол (200 ч,  $600^\circ\text{C}$ ); (в частности отмечается рост кристаллитов фазы ортovanадата магния) [24].

Согласно данным РФЭС и масс-спектрометрии вторичных ионов [25], поверхность ванадиймагниевых катализаторов (1-10 вес.% V), подготовленных пропиткой MgO водным раствором  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  с последующей сушкой ( $393^\circ\text{K}$ ) и прокаливанием ( $873^\circ\text{K}$ ) импрегнатов на воздухе, относительно равномерно покрыта преимущественноmono- и бислойными оксиднованадиевыми структурами (которые занимают  $\sim 20\%$  поверхности MgO), но основное количество ванадия сконцентрировано в виде полислойных форм, занимающих, в свою очередь, лишь небольшую часть поверхности носителя.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что если на поверхности  $\text{SiO}_2$  оксид ванадия (V) слабо взаимодействует с носителем, то на поверхности MgO он легко образует химические соединения с подложкой – ванадаты магния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. VII. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 3. С.84-93.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. VIII. Структура поверхности окисленных алюмованадиевых катализаторов // Вестн. КузГТУ.. 2007. №4 . С. 42-49.
3. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. IX. Структура и фазовый состав окисленных ванадийтитановых и ванадийциркониевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. №4. С. 50-57.
4. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Анхель А.С., Староверов С.М., Юффа А.Я. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия. 1986. – 248 с.
5. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир. 1978. – 484 с.
6. Van Reijen L.L., Cossee P. Electron Spin Resonance Study of Rearrangements in the Coordination of  $\text{Cr}^{5+}$  and  $\text{V}^{4+}$  Due to Chemisorption // Disc. Faraday Soc. 1966. N 41-42. P. 277-289.

7. Yoshida S., Iguchi T., Ishida S., Tarama K. Some Physico-Chemical Properties of Vanadium Oxide Supported on Silica or  $\gamma$ -Alumina // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 2. P. 376-380.
8. Kondratenko E.V., Cherian M., Baerns M. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Differently Structured Vanadia-Based Catalysts in the Presence of  $O_2$  and  $N_2O$  // Catal. Today. 2006. V. 112. NN 1-4. P. 60-63.
9. Ballarini N., Cavani F., Ferrari M., Catani R., Cornaro U. Oxydehydrogenation of Propane Catalyzed by V-Si-O Cogels: Enhancement of the Selectivity to Propylene by Operation under Cyclic Conditions // J. Catal. 2003. V. 213. N 1. P. 95-102.
10. Воробьев Л.Н., Бадалова И.К., Разиков К.Х. Исследование структуры окиснованадиевых нанесенных катализаторов. I. Система  $V_2O_5-SiO_2$  // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 119-125.
11. Das N., Eckert H., Hu H., Wachs I.E., Walzer J.F., Feher F.J. Bonding States of Surface Vanadium (V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by  $^{51}V$  NMR and Raman Spectroscopy // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 31. P. 8240-8243.
12. Fierro J.L.G., Gambaro L.A., González-Elipe A.R., Soria J. Electron Spin Resonance of Vanadium Oxide Monolayer Catalysts // Colloids and Surfaces. 1984. V. 11. NN 1-2. P. 31-38.
13. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. 240 с.
14. Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегоард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж. 2000. № 3. С. 69-80.
15. Hanusa J., Jeżowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. Structure of the Active Layer and Catalytic Mechanism of the  $V_2O_5/MgO$  Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Mol. Catal. 1985. V. 29. N 1. P. 109-143.
16. Chang W.S., Chen Y.Z., Yang B.L. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over  $V^{IV}$  and  $V^V$  Magnesium Vanadates // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. N 2. P. 221-243.
17. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 240 с.
18. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. – М.: Наука. 1985. 168 с.
19. Бадалова И.К. Изучение структурных и адсорбционных свойств ванадиевых нанесенных катализаторов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата: Ин-т орг. катализа и электрохимии АН КазССР. 1982. 21 с.
20. Козлов Н.С., Скриган Е.А., Милорава Г.В., Купча Л.А., Шахнович Г.В., Беломестных И.П. Изучение физико-химических свойств оксидных ванадиймагниевых катализаторов // Весілі АН БССР. Сер. хім. 1983. № 3. С. 10-16.
21. Iwamoto M., Takenaka T., Matsukami K., Hirata J., Kagawa S., Izumi J. ESR, IR, and Temperature-Programmed Reduction Evidence for Strong Oxide-Oxide Interaction between Vanadium Oxide and Magnesia // Appl. Catal. 1985. V. 16. N 2. P. 153-156.
22. Akimoto M., Usami M., Echigoya E. Carrier Effect on the Nature of  $V^{4+}$  and Active Oxygen Species in Vapor-pHase Oxidation of Butadiene over Supported Divanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. N 8. P. 2195-2199.
23. Balderas-Tapia L., Hernández-Pérez I., Schacht P., Córdova I.R., Aguilar-Ríos G.G. Influence of Reducibility of Vanadium-Magnesium Mixed Oxides on the Oxidative Dehydrogenation of Propane // Catal. Today. 2005. V. 107-108. P. 371-376.
24. Oganowski W., Miśta W. Identification of the Active Phase in the Vanadium-Magnesium Catalyst for Oxidizing Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 3-6. P. 181-193.
25. Rar A.A., Simakov A.V., Veniaminov S.A. Study of Vanadium Distribution in Supported V-Mg Catalysts by XPS and SIMS // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 39. N 2. P. 299-304.

□ Авторы статьи:

Петров

Иван Яковлевич

- канд. хим. наук, научн. сотр. лаб. физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Трясунов

Борис Григорьевич

- докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии