

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.77

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНИДЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

IV. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях [1-3] были рассмотрены методы приготовления, фазовый состав и структура поверхности окисленных и восстановленных алюромомолибденовых катализаторов. В настоящей статье основное внимание будет уделено анализу кислотно-основных характеристик алюромомолибденовых (AM) катализаторов и регулированию этих параметров вводом различных промоторов.

Кислотность алюромомолибденовых катализаторов

Принесении MoO_3 на Al_2O_3 на последнем генерируются сильные кислотные центры [4]; причем в AM-образцах, содержащих более 27 масс.% MoO_3 , большинство кислотных центров имеют значения H_o в интервале от 6,8 до 3,3, тогда как в образцах с концентрацией $\text{MoO}_3 \sim 12,5$ масс.% наблюдаются более сильные кислотные центры ($H_o < 3,3$) [5]. Максимальное количество сильных кислотных центров наблюдалось для образца с 12,5 масс.% MoO_3 [5]. С ростом содержания MoO_3 общая кислотность алюромолибденовых катализаторов возрастает, выходя на постоянный уровень при концентрациях оксида молибдена (VI) выше 15 вес.% [6,7]. Причем имеется четкая корреляция между кислотностью поверхности алюромолибденовых образцов степенью покрытия поверхности Al_2O_3 оксидом молибдена (VI) [7-9], что позволяет использовать для оценки кажущейся степени покрытия поверхности алюмооксидного носителя нанесенным MoO_3 значения электрофоретической подвижности заряженных частиц в суспензиях исследуемых катализаторов в растворах электролитов (KCl) [8] или значения pH этих суспензий [9].

На поверхности AM-катализаторов присутствуют как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры [4-6,10-15]; практически все они локализуются на оксиде алюминия [6,10]. Как и в исходном Al_2O_3 , на поверхности AM-образцов

имеется, по крайней мере, два типа льюисовских кислых центров (сильные и слабые), но доля сильных центров при введении MoO_3 в Al_2O_3 заметно возрастает. Увеличение числа и силы льюисовских кислых центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при введении оксида молибдена (VI), по мнению авторов [13,16], можно объяснить возрастанием числа координационно ненасыщенных ионов Al^{3+} вследствие стремления ионов Mo^{6+} «перетягивать» на себя ионы кислорода.

Бренстедовские кислотные центры, отсутствующие на поверхности чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, появляются в AM-образцах за счет того, что либо сам MoO_3 является источником протонов, либо он генерирует их при участии носителя [6,10]. Франсен и сотр. [14] отмечают, что даже тщательное удаление воды с поверхности AM-образцов не приводит к исчезновению бренстедовских кислых центров. Нанесение MoO_3 на Al_2O_3 , содержащий ионы Na^+ (~ 279 млн.д.), мало влияет на концентрацию сильных кислотных центров, но концентрация слабых кислотных центров заметно снижается по сравнению с образцами, не содержащими натрий [4]. Давыдов и Гончарова [15] исследовали адсорбцию аммиака на алюромолибденовых катализаторах с содержанием 5 и 25 вес.% MoO_3 , что позволило выявить на поверхности AM-систем льюисовские кислотные центры, обусловленные ионами молибдена и алюминия, а также бренстедовские кислотные центры. Показано, что бренстедовские кислотные центры в катализаторе 25% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в отличие от образца 5% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), связанны с ионами молибдена в октаэдрической координации (т.е. с гетерополисоединениями молибдена) и являются сильными: они протонируют молекулы пропилена и толуола. Гидратация катализаторов приводит к возрастанию концентрации бренстедовских кислотных центров [15]. Наличие бренстедовской кислотности в алюромолибденовых катализаторах отражается также в появлении низкочастотной полосы поглощения OH-групп при $3460\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$, предположительно отнесенной к поглощению молекул воды, связанных водородной связью с бренстедовскими кислотными центрами [17].

В работе [5] найдено, что количество сильных кислотных центров возрастает при восстановлении АМ-катализаторов, тогда как по данным [6] существенной разницы в кислотности окисленных и восстановленных АМ-образцов не наблюдается. Ситуацию в этом вопросе несколько прояснили Суарез и др. [12], которые использовали методы ИК-спектроскопии и термогравиметрии адсорбированного пиридина в комбинации с волюметрическими измерениями процессов окисления/восстановления для исследования кислотных свойств АМ-катализаторов, восстановленных водородом при 673 К до различных степеней окисления. Пиридин адсорбировали при 420 К и проводили измерения после вакуумирования образцов при постепенно повышающихся температурах в интервале от 370 до 670 К. Средняя степень окисления ионов молибдена варьировалась в пределах от +6 до +4,7 (она определялась по количеству потребляемого водорода и образованию воды в ходе восстановления, а также по количеству кислорода, затраченного в процессе реокисления образцов). ИК-спектры адсорбированного пиридина показали присутствие на окисленных алюмомолибденовых катализаторах бренстедовских кислых центров, а также двух типов льюисовских кислых центров. Количество бренстедовых центров возрастило при низких степенях восстановления (например, при средней степени окисления Mo~ +5,6) и снижалось до нуля при дальнейшем восстановлении. Льюисовская кислотность также проходила через максимум с увеличением степени восстановления, но не исчезала совсем при более глубоком восстановлении. Полученные результаты хорошо объясняются в рамках «островковой» или «кластерной» модели структуры АМ-систем, согласно которой считается, что при относительно небольших содержаниях молибдена (<10 вес.% MoO₃) поверхность оксида алюминия покрыта небольшими скоплениями молекул оксида молибдена (VI) приблизительно двухслойной толщины. Предполагается, что изменения электроотрицательности оксида алюминия вблизи этих оксидномолибденовых кластеров как раз и приводят к изменению кислотных свойств поверхности катализаторов [12].

Рагани и сотр. [18] попытались выявить связь между структурой нанесенных АМ-катализаторов и их кислотностью. Установлено, что, в зависимости от концентрации MoO₃, наблюдаются два мак-

симума кислотности АМ-образцов (при ~ 9-10 масс.% и ~ 25 масс.% MoO₃) и один минимум в области ~ 4 масс.% MoO₃. Минимум кислотности авторы работы [18] объясняют полной нейтрализацией наиболее основных центров поверхности γ-Al₂O₃ при нанесении на него оксида молибдена (VI), что приводит к образованию нейтральных поверхностных соединений типа [MoO₄]²⁻. Максимумы же, по мнению авторов [18], относятся к образованию соответственно тетраэдрических и октаэдрических соединений молибдена (VI). Первому максимуму на кривой кислотности соответствуют протонированные структуры, включающие анионы [HMnO₄]²⁻ и [H₂Mo₂O₇]²⁻ или катионы [MoO(OH)]²⁺, которые наблюдаются в области низких концентраций MoO₃ (< 10 масс.%). Второй максимум кислотности обусловлен образованием структур типа Mo₄O₁₀(OH)₂ [18]. Однако по другим данным [17], какой-либо связи между поверхностными структурами нанесенного MoO₃ и бренстедовской кислотностью алюмомолибденовых катализаторов не прослеживается.

Влияние модифицирующих добавок на структуру, кислотно-основные свойства и восстанавливаемость алюмомолибденовых катализаторов

Одним из наиболее распространенных методов регулирования кислотности поверхности носителей и катализаторов на минеральной основе является промотирование их различными неорганическими добавками. Обычно считается, что введение кислотных промоторов (галогены, фосфор, сера и т.д.) способствует повышению кислотной функции, тогда как добавление основных промоторов усиливает основные характеристики исследуемых образцов [38,39].

Обнаружено [19], что при адсорбции F⁻, SO₄²⁻- и молибдат-ионов на поверхности γ-Al₂O₃ характер взаимодействия между анионами и оксидом алюминия, (т.е. степень дисперсии и распределение анионов, а также структура и конфигурация поверхностных и субповерхностных соединений) определяются, в первую очередь, особенностями гидроксильного покрова носителя, или, точнее, реакционной способностью и поверхностной концентрацией OH-групп. Найдено, что при поверхностной концентрации < 10 × 10¹³ атомов Mo·см⁻² молибдат-анионы реагируют с основными OH-группами в стехиометрии OH⁻/Mo = 1.

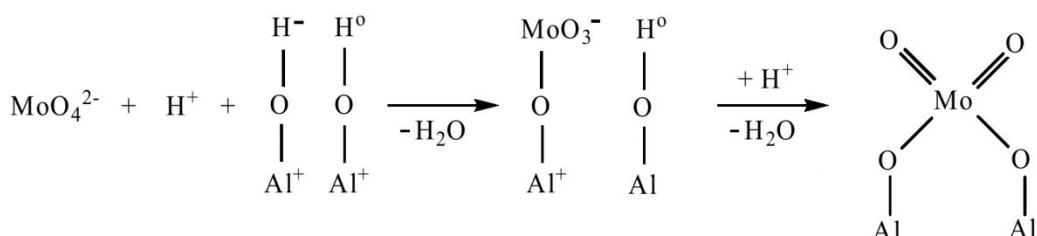


Схема 1

Неосновные OH-группы также при этом расходуются на прикрепление молибдат-ионов к поверхности оксида алюминия в тетраэдрической конфигурации. Взаимодействие происходит по схеме 1.

В указанном выше концентрационном диапазоне отношение OH/анион было почти идентичным, как для SO_4^{2-} , так и для молибдат-анионов. С повышением содержания молибдена отношение OH/Mo заметно снижается, приводя к образованию полимолибдатных соединений. В случае образцов $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ были установлены аналогичные корреляции между концентрацией реакционноспособных OH-групп и образованием поверхностных и субповерхностных соединений. При адсорбции, SO_4^{2-} - и MoO_4^{2-} -анионы прикрепляются к поверхности Al_2O_3 как бидентатные лиганды; но на полностью дегидратированной поверхности Al_2O_3 MoO_4^{2-} -анионы могут рассматриваться уже как тридентатные (т.е соединенные с поверхностью носителя тремя Mo-O-Al-связями, а одна Mo=O-связь является свободной) [19]. При восстановлении $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов часть провзаимодействовавших гидроксильных групп поверхности Al_2O_3 появляется вновь (за счет разрыва Mo-O-Al-связей), и степень реставрации гидроксидов тем выше, чем ниже частота этих OH-групп [19].

С помощью методов хроматографии исследовано внедрение фосфат-иона в решетку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20]. Установлено, что фосфат-ион сильно взаимодействует с оксидом алюминия по механизму, включающему участие основных центров; фосфат-ион конкурирует с молибдат-ионом при адсорбции на оксиде алюминия и, когда он наносится на носитель первым, то ограничивает количество адсорбирующегося Mo (VI). В интервале 673–1323 К (400–1100°C) добавки фосфат-ионов оказывают стабилизирующее влияние на фазовые переходы в оксиде алюминия. Кроме того, активация водорода на АМ-системах сильно возрастает в присутствии фосфата. Эти результаты были объяснены присутствием на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ напряженных Al-O-Al-групп, которые имеют характер сопряженных льюисовских кислотно-основных центров и являются ответственными за адсорбционные и изомеризующие свойства оксида алюминия, а также зародышеобразование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при спекании. Роль фосфата заключается в стабилизации и/или дезактивации этих напряженных центров по схеме 2 [20].

В работе [21] с помощью методов ^{27}Al - и ^{31}P -ЯМР в твердой фазе (с вращением под магнитным углом) в модифицированных фосфором алюмомолибденовых катализаторах (Р вводился в виде фосфорной кислоты) были обнаружены поверхностные Mo-O-P-структуры и фосфат алюминия AlPO_4 . С другой стороны, по данным [22], добавка фосфора (2,4 вес.% P_2O_5) к алюмомолибденовому катализатору (10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) не оказывала существенного влияния ни на структуру поверхностных соединений молибдена, ни на кислотность алюмооксидного носителя; в то же время промодифицированные фосфором катализаторы значительно легче восстанавливались водородом, что указывало на изменение характера связи между соединениями молибдена и поверхностью модифицированного фосфором Al_2O_3 .

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены АМ-образцы, приготовленные методом «сухой» пропитки и содержащие 8% Mo на алюмооксидных носителях, модифицированных ионами F^- и Mg^{2+} [23]. Для высушенных (120°C, 8 ч) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов введение фтора приводит к снижению дисперсности активной фазы. Этот эффект обусловлен замещением основных гидроксильных групп ионами фтора, что уменьшает количество центров адсорбции молибдат-ионов на поверхности оксида алюминия. При прокаливании (500°C, 16 ч) дисперсия Mo, нанесенного на модифицированный фтором оксид алюминия, возрастает, возвращаясь к значению дисперсии аналогичных образцов, приготовленных на основе немодифицированного Al_2O_3 . Этот рост был объяснен подвижностью соединений Mo и взаимодействием молибдат-ионов с поверхностными центрами Al_2O_3 , занятых фтором. Такая реакция приводит к удалению фтора с поверхности оксида алюминия. Использование в качестве носителя для Mo оксида алюминия, модифицированного магнием, приводит к росту дисперсии активной фазы на высушенных образцах, по сравнению с такими же катализаторами, приготовленными на немодифицированном Al_2O_3 . Дисперсия Mo-фазы на поверхности модифицированного Mg оксида алюминия при прокаливании увеличивается, но влияние магния на этот процесс не является значительным [23].

Большое число публикаций в литературе посвящено изучению различных форм воздействия щелочных добавок на свойства гетерогенных ка-

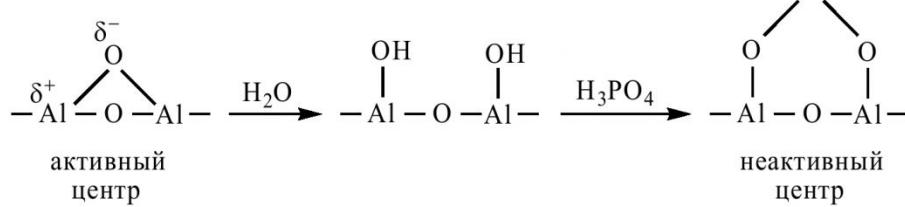
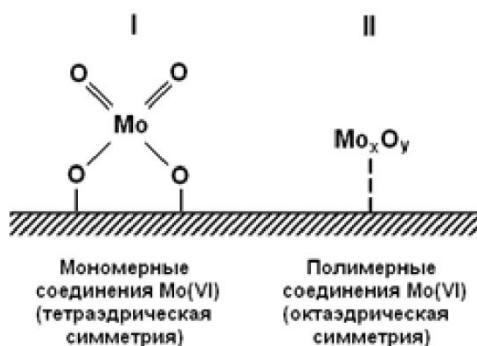


Схема 2

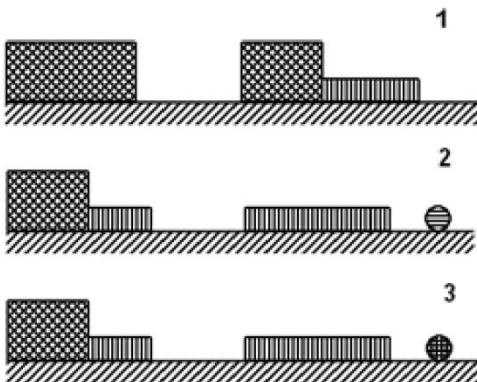
тилизаторов. В обширном обзоре Мросса [32], в котором обобщаются эти данные, выделяется, по крайней мере, восемь факторов положительного влияния щелочных добавок на каталитическую активность гетерогенных катализаторов, в числе которых: каталитические эффекты, связанные с высокой активностью самого щелочного промотора; увеличение концентрации основных центров, с участием которых осуществляются некоторые каталитические реакции; нейтрализация кислотных центров, катализирующих нежелательные реакции; модификация электронных свойств поверхности катализатора; предотвращение фазовых переходов и др. Щелочное промотирование особенно часто применяется при синтезе катализаторов неокислительного дегидрирования углеводородов, поскольку наличие кислотных центров на их поверхности способствует протеканию побочных реакций крекинга, изомеризации и коксообразования; в первую очередь, это касается алюмохромовых катализаторов [35-37]. Но и влиянию щелочных промоторов на структуру и свойства алюмомолибденовых катализаторов в литературе в последние годы также уделялось достаточно большое внимание [24-31,33,34].

В работах [24-26] с использованием методов термогравиметрии, дифференциального термического анализа и рентгеновской дифракции изучено влияние добавок Li_2O , Na_2O и MgO на твердофазные взаимодействия и процессы термических превращений в системе $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание MoO_3 составляло 12,4, 22 и 41,4 вес.%. Результаты показали, что MoO_3 взаимодействует с Al_2O_3 при температурах, начиная с 500°C с образованием орторомбического $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; полное превращение триоксида молибдена в молибдат алюминия требовало прогрева при 700°C. Добавление оксидов лития, натрия или магния способствовало ускорению этой реакции уже при 500°C [24-26]. Промотирующие эффекты Li_2O , Na_2O и MgO на образование $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ при более низкой температуре прокаливания были отнесены к растворению небольшой части добавок в решетке MoO_3 ; при этом подвижность ионов Mo^{6+} возрастала. Увеличение подвижности этих ионов является также возможным объяснением наблюдаемого снижения растворимости MoO_3 в Al_2O_3 в присутствии введенных промоторов [24-26]. Отмечается [26], что влияние оксида магния на образование $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и снижение растворения MoO_3 в Al_2O_3 было относительно небольшим по сравнению с аналогичными эффектами, наблюдаемыми в случае Li_2O ; более слабый эффект добавок MgO был отнесен к ограниченной растворимости MgO в системе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ вследствие образования MgMoO_4 (в отличие от Li_2O и Na_2O , MgO легко взаимодействовал с MoO_3 уже при 500°C с образованием MgMoO_4 , который оставался стабильным даже после прогрева при 1000°C) [26]. Образующийся в системе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ молибдат алю-

(а) Стадия пропитки:



(б) Стадия термообработки:



Обозначения:

- полислой соединений Mo(VI)
- монослой соединений Mo(VI)
- агрегаты $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
- агрегаты Na_2MoO_4

Рис. 1. Схематическое изображение поверхностных структур в системе $\text{Mo/Na-Al}_2\text{O}_3$ [33]:
1 – $T = 300^\circ\text{C}$; метод “сухой” пропитки; образцы серии $x\% \text{Na}-12\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: полислой: Mo^{VI} и Mo^{V} ; монослои: Mo^{VI} и Mo^{V} в тетраэдрической или октаэдрической координации;
2 – $T = 500^\circ\text{C}$; метод “сухой” пропитки; образцы серии $0,5\% \text{Na}-12\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Mo^{VI} в монослое и полислое;
3 – $T = 500^\circ\text{C}$; метод “сухой” пропитки; образцы серии $5,7\% \text{Na}-12\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Mo^{VI} в монослое и полислое.

миния разлагался на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MoO_3 при температурах выше 800°C ; причем одна часть выделяющегося оксида молибдена сублимировалась при $900-1100^\circ\text{C}$, а другая растворялась в матрице оксида алюминия с образованием твердого раствора

MoO_3 в Al_2O_3 [24-26]. Добавка Li_2O увеличивала степень кристаллизации α -оксида алюминия, но тормозила термическое разложение $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (небольшая его часть оставалась стабильной даже при нагревании при 1000°C) [24].

Оксид молибдена (VI) намного усиливал процесс трансформации исходного оксида алюминия в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ходе нагрева при 700°C , а при 900 и 1000°C MoO_3 способствовал кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в случае чистого Al_2O_3 формирование α -фазы происходило лишь при 1400°C) [25,26]. Обработка оксидом лития смесей оксидов молибдена и алюминия приводила к тому, что процесс превращения исходного оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) протекал уже при 800°C , причем Li_2O легко взаимодействовал при 700 и 800°C как с Al_2O_3 , так и с MoO_3 , образуя соответственно LiAl_5O_8 и Li_4MoO_5 [24]. В случае системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, нагревание при 700°C чистых и промодифицированных 2 мол.% Na_2O смесей MoO_3 и Al_2O_3 способствовало полному превращению MoO_3 в молибдат алюминия и смесь γ -, θ - и κ -оксидов алюминия, тогда как повышение содержания Na_2O до 4-10 мол.% приводило уже к превращению $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ в молибдаты натрия состава $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_4$ и Na_2MoO_4 ; доля каждого из этих образующихся соединений зависела, главным образом, от концентрации добавки и содержания MoO_3 , присутствующего в смешанном оксиде [25].

Установлено [27], что при добавлении в АМ-катализатор щелочных оксидов (K_2O , Rb_2O , Cs_2O) в количестве 2,5 вес.% его электропроводность повышается, а энергия активации проводимости уменьшается. Щелочные промоторы также заметно влияют на пористую структуру алюмомолибденового катализатора, способствуя увеличению как минимального, так и максимального удельного объема пор [27].

Ликургиотисом и др. [33] с помощью ряда методик (СДО, РФА, РФЭС, ЭПР и электронная микроскопия с электроннозондовым микроанализом) изучено влияние метода синтеза, температуры прокаливания и содержания натрия на степень дисперсности и структуру оксидномолибденовых соединений, нанесенных на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dopированного ионами Na^+ . Для этого авторы [33] синтезировали две серии $x\%$ $\text{Na-12\% MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов (по шесть в каждой), которые готовились методами "мокрой" и "сухой" пропитки водными растворами парамолибдата аммония легированного натрием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что если образцы с небольшими концентрациями натрия готовятся методом "сухой" пропитки, то адсорбция молибдена из раствора в происходит в виде полимерных соединений с октаэдрической симметрией ионов Mo (VI); после прокаливания при 300°C в них отмечается появление

ионов Mo (V), а после прокаливания при 500°C и выше – образование небольших количеств $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. В образцах, полученных методом "мокрой" пропитки, молибдат алюминия отсутствует.

При атомных отношениях $\text{Na/Mo} < 2$ заметных изменений степени дисперсности соединений молибдена в алюмомолибденнатриевых катализаторах не наблюдалось; возможно, связанный с натрием Mo здесь мог присутствовать в виде очень мелких агрегатов Na_2MoO_4 , диспергированных на поверхности носителя. Монослой MoO_3 в этом случае, по-видимому, сохранялся, но под действием ионов натрия доля изолированных тетраэдров MoO_4 в нем возрастала (за счет уменьшения доли полимерных оксомолибденовых структур), т.е. присутствие натрия препятствовало процессу полимеризации соединений молибдена (VI); последнее особенно характерно для катализаторов, полученных методом "сухой" пропитки. Разрушение монослоя MoO_3 и образование кристаллитов Na_2MoO_4 наблюдалось только при высоких содержаниях Na (при атомных отношениях $\text{Na/Mo} > 2$), причем независимо от метода приготовления образцов. Поверхностные структуры, выявленные в модифицированных натрием алюмомолибденовых катализаторах, схематически изображены на рис. 1. Расчеты авторов [33] показывают, что кристаллиты Na_2MoO_4 образуются только, когда концентрация натрия превышает уровень его содержания, требуемый для полной нейтрализации наиболее кислых центров (гидроксильных групп). По данным РФЭС, степень дисперсности молибдена после прокаливания при 500°C практически не зависела от содержания натрия вплоть до 3,6% Na, а выше этой концентрации она снижалась. Прокаливание при 300°C приводило к лучшей дисперсности соединений молибдена, причем присутствие натрия не оказывало на это никакого влияния [33].

Кордулис и др. [28] с помощью методов РФЭС и СДО изучили влияние природы и концентрации щелочного модификатора на дисперсность нанесенного Mo (VI) в алюмомолибденовом катализаторе, содержащем 12 вес.% MoO_3 . Легированные щелочными добавками образцы алюмооксидного носителя готовились методом "сухой" пропитки γ -

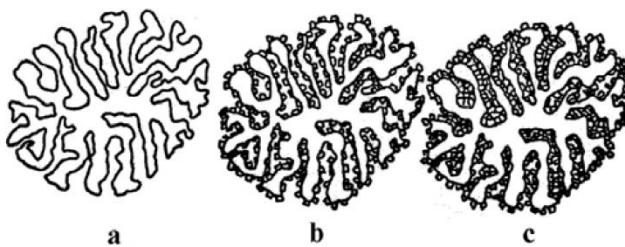


Рис. 2. Схематическое изображение заполнения пор частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанесенными агрегатами щелочных добавок:
a – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без добавок; b – частично заполненные поры; c – полностью заполненные поры [28].

Al_2O_3 различными количествами (0,392-2,47 ммоль M^+ /1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) нитратов щелочных металлов MNO_3 (M^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+). Молибден наносился также методом “сухой” пропитки из растворов гептамолибдата аммония. Было изучено изменение удельной поверхности алюмооксидного носителя в зависимости от содержания щелочного модификатора; найдено, что $S_{\text{уд}}$ снижалась с ростом концентрации щелочной добавки. Для объяснения такого эффекта авторы [28] предложили модель данного процесса, предполагающую постепенное заполнение микропор γ -оксида алюминия соединениями щелочных промоторов (рис. 2).

Авторы [28] полагают, что щелочные добавки сначала отлагаются на дне и на стенках пор, приводя к частичному покрытию пор в частицах γ -оксида алюминия (рис. 2, b). При более высоких концентрациях щелочного промотора частично заполненные поры постепенно превращаются в полностью заполненные (рис. 2, c); однако не исключено, что часть щелочных добавок (хотя и очень небольшая) располагается также и на внешней поверхности частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, b,c). По данным РФЭС, дисперсность щелочных добавок на поверхности алюмооксидного носителя сохраняется постоянной в интервале 0,392-1,55 ммоль/1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при более высоких содержаниях щелочного промотора она резко снижается. Характер изменения дисперсности Mo (VI) с ростом содержания щелочной добавки зависит от природы щелочного катиона. Так, промотирование Li^+ не оказывает какого-либо влияния на состояние дисперсности Mo (VI). Напротив, промотирование AM-катализатора ионами Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ приводит к линейной зависимости уменьшения дисперсности Mo (VI) от концентрации промотора вплоть до 1,55 ммоль M^+ /1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; дальнейшее увеличение содержания указанных щелочных добавок мало влияет на состояние дисперсности Mo (VI). Данные СДО показали, что отношение значений функции Кубелки-Мунка для полос погло-

щения при 305 и 265 нм, $F(R_\infty)_{305}/F(R_\infty)_{265}$ (т.е. отношение октаэдрического Mo(VI) к тетраэдрическому Mo(VI)), зависит как от природы, так и от концентрации щелочного модификатора [28].

Добавки Li^+ не оказывают никакого влияния на величину этого отношения (ионы лития реагируют, главным образом с изолированными ионами MoO_4^{2-} и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ с образованием поверхностных кристаллитов Li_2MoO_4). В случае Na^+ указанное отношение линейно снижается во всем исследованном интервале концентраций, а для остальных добавок (K^+ , Rb^+ и Cs^+) оно линейно уменьшается вплоть до 1,55 ммоль M^+ /1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исходя из данных РФЭС и СДО, авторы [28] предполагают, что в результате промотирования алюмомолибденовых образцов добавками Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ на поверхности AM-катализаторов появляются молибдаты щелочных металлов, которые образуются за счет превращения нанесенного полимеризованного Mo (VI) по схеме, изображенной на рис. 3 [28].

В работе [34] были изучены пять серий алюмомолибденовых катализаторов, синтезированных на основе модифицированных алюмооксидных носителей, приготовленных методом “сухой” пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различными (0,392-2,470 ммоль/1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) количествами MNO_3 (M^+ = Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+). Каждый модифицированный носитель был использован в качестве подложки для синтеза трех нанесенных MoO_3 -содержащих (6%, 12% и 18%) образцов. Совместное применение методов рентгеновской дифракции, спектроскопии диффузного отражения и классического анализа содержания NO_3^- и NO_2^- -ионов позволило выявить влияние природы и концентрации модификатора на структуру соединений молибдена, образующихся на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также на состояние окисления и симметрию нанесенных ионов молибдена. Было найдено, что большое количество MNO_3 сохраняется на поверхности носителя после прокаливания образцов при температурах ниже 400°C. Повышение температуры прокалива-

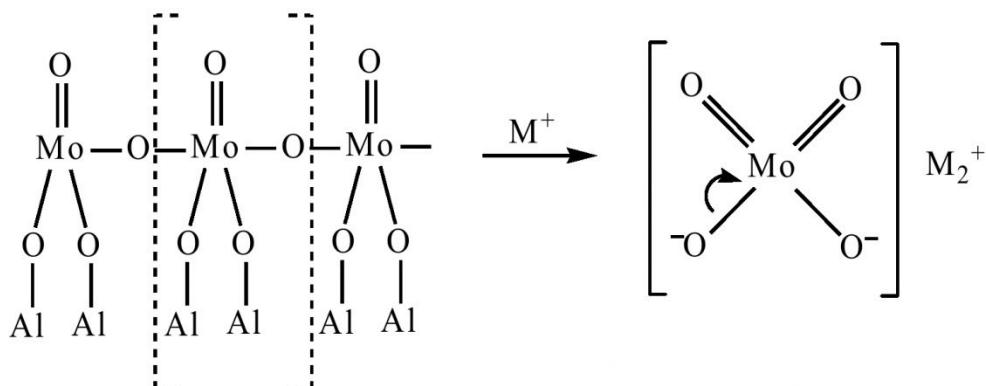


Рис. 3. Превращение молибденового звена полимерной структуры Mo (VI) в структуру поверхностного молибдата щелочного металла при промотировании алюмомолибденового катализатора щелочными добавками [28].

ния от 400 до 500°C приводило к частичной диссоциации MnO_3 до MnO_2 . Дальнейший рост температуры от 500 до 600°C способствовал образованию $Li_2Al_2O_4$ и $LiAl_2O_4$ и полному исчезновению MnO_3 и MnO_2 . Однако некоторые другие исследуемые катионы щелочных металлов при 600°C еще сохранялись на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ в форме MnO_3 и MnO_2 . Авторы [34] делают вывод, что существует некий критический уровень концентрации щелочных промоторов, выше которой начинается кристаллизация MnO_3 и MnO_2 . Было показано, что симметрию и валентность соединений молибдена можно регулировать изменением параметров процесса щелочного промотирования. При 300°C все исследуемые модификаторы ингибировали восстановление Mo(VI) до Mo(V), и этот эффект возрастал с увеличением размера катиона промотора и его концентрации. Кроме того, при 300 и 600°C все щелочные катионы, за исключением Li^+ , способствовали изменению координации Mo(VI) в поверхностных комплексах от октаэдрической до тетраэдрической. Величина такого воздействия возрастила с увеличением содержания щелочной добавки. Интересно, что все вышеперечисленные эффекты не зависели от концентрации MoO_3 в катализаторах. Следует также отметить, что все исследуемые щелочные промоторы ингибировали образование фазы $Al_2(MoO_4)_3$, которая фиксировалась в непромотированных алюмомолибденовых образцах, содержащих 12 и 18% MoO_3 , после прокаливания при 600°C [34].

При промотировании АМ-катализаторов, содержащих 13 вес.% MoO_3 , добавками оксида Li (от 0,3 до 1,2 вес.%) наблюдаются заметные изменения в текстуре, структуре нанесенного Mo, а также кислотно-основных свойствах и восстанавливаемости исследуемых катализаторов: в частности, Li замещает бренстедовские кислотные центры и уменьшает прочность терминальной Mo=O-связи, но при этом снижает восстанавливаемость поверхностных соединений Mo [31].

Влияние промотирования Mo/Al_2O_3 -катализаторов (3-15 вес.% Mo) добавками калия (0,5-6,0 вес.% K) на их восстановление исследовано методом РФЭС в работе [29]. АМ-образцы готовились пропиткой растворами гептамолибдата аммония с последующими сушкой (393 К, 16 ч) и прокаливанием (773 К, 3 ч) на воздухе. Нанесение калия осуществлялось из раствора K_2CO_3 с последующей сушкой при 393 К в течение 16 ч. Восстановление образцов производилось в токе водорода

(100 мл/мин, 1 атм) при 673 К в течение 2 ч. С помощью РФЭС в восстановленных образцах были обнаружены только ионы Mo^{6+} , Mo^{5+} и Mo^{4+} . Согласно полученным результатам, калий ингибирует восстановление соединений молибдена в Mo/Al_2O_3 -образцах. Указанный эффект более выражен в катализаторах с большим содержанием молибдена у% K-12% Mo/Al_2O_3 ; в этом случае добавление щелочного промотора к молибдену в эквимолярных количествах приводило к снижению восстанавливаемости молибдена на 0,32 e/Mo (в случае же образцов у% K-3% Mo/Al_2O_3 снижение составляло 0,08 e/Mo) [29].

О'Юнг [30], используя методы ТГА, хемосорбции NO и ИКФП-спектроскопии, изучил влияние щелочных промоторов ($Alk = K$ и Cs) на структуру поверхности 9% $Mo/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора. Содержание K варьировалось в пределах 1-10 вес.%, а содержание Cs – 1-20 вес.%. Полученные результаты ясно показывают, что в зависимости от атомного отношения щелочной промотор/молибден (Alk/Mo), можно выделить два уровня степени взаимодействий. При низких атомных отношениях ($Alk/Mo < 1$) взаимодействие Alk-Mo не такое сильное, чтобы препятствовать восстановлению ионов молибдена. Снижение поглощения NO этими образцами (по сравнению с немодифицированным АМ-катализатором) вызвано, главным образом, блокирующим эффектом щелочных промоторов. При высоких атомных отношениях ($Alk/Mo > 1$) степень взаимодействия Alk-Mo возрастает. При этом как восстанавливаемость молибдена, так и величина поглощения NO резко снижаются; полосы NO в ИК-спектре практически исчезают. Взаимодействие достигает максимума при $Alk/Mo > 2$, а восстанавливаемость здесь падает до нуля. Предполагается, что при взаимодействии молибдена (VI) с K- и Cs-промоторами на поверхности АМ-катализаторов образуются K_2MoO_4 и Cs_2MoO_4 [30].

Таким образом, литературные данные по влиянию кислотных и основных добавок на свойства алюмомолибденовых систем свидетельствуют о том, что при введении этих добавок изменяются не только кислотно-основные характеристики поверхности АМ-образцов, но также структура и восстанавливаемость нанесенных соединений молибдена, а иногда и текстурные параметры образцов, что не может не отразиться на их каталических свойствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 1. Приготовление и фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2006. № 6.2. С.100-108.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденово-

вых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. II. Структура поверхностных соединений молибдена в окисленных алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. КузГТУ. 2007. №1 . С.81-89.

3. *Petrov I.Y., Trjasunov B.G.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. III. Структура поверхностных соединений в восстановленных алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С.90-97.

4. *Ratnasamy P., Sharma D.K., Sharma L.D.* Surface Acidity of Co-Mo-Al₂O₃ Catalysts // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. N 20. P. 2069-2070.

5. *Yamadaya S., Kabe T., Oba M., Miki Y.* Surface Acidity of Molybdena-Alumina Catalysts // J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1976. V. 71. N 12. P. 483-488.

6. *Kiviat F.E., Petrakis L.* Surface Acidity of Transition Metal Modified Aluminas. Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Adsorbed Pyridine // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 10. P. 1232-1239.

7. *Zhao B., Kang Z., Li C., Xie Y., Tang Y.* Study of the Surface Acidity of Systems MoO₃/γ-Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ // Cuihua xuebao (Chin. J. Catal.). 1985. V. 6. N 3. P. 219-224.

8. *Gil-Llambias F.J., Escudey-Castro A.M.* Use of Zero Point Charge Measurements in Determining the Apparent Surface Coverage of Molybdena in MoO₃/γ-Al₂O₃ Catalysts // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 9. P. 478-479.

9. *Moya S.A., Escudey M.* Use of pH Measurements for the Characterization of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. N 16. P. 1829-1830.

10. *Ratnasamy P., Knözinger H.* Infrared and Optical Spectroscopic Study of Co-Mo-Al₂O₃ Catalysts // J. Catal. 1978. V. 54. N 1. P. 155-165.

11. *Gil F.J., García J.L., Lopez Agudo A.* Comparative Infrared Study of the Surface Structure and Acidity of CoO(NiO)-MoO₃-Al₂O₃ Catalyst Prepared by Different Methods // Z. Phys. Chem. (BRD). 1980. Bd. 123. N 1. S. 115-128,

12. *Suarez W., Dumesic J.A., Hill C.G., Jr.* Acidic Properties of Molybdena-Alumina for Different Extents of Reduction: Infrared and Gravimetric Studies of Adsorbed Pyridine // J. Catal. 1985. V. 94. N 2. P. 408-421.

13. *Bandyopadhyay S., Massoth F.E., Pons S., Eyring E.M.* FT-IR/PA Study of Quinoline Adsorbed on Calcined and Sulfided Mo/γ-Al₂O₃ // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 12. P. 2560-2564.

14. *Fransen T., Van der Meer O., Mars P.* Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalysts. 1. The Adsorption of Pyridine in Relation with Molybdenum Valence // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 19. P. 2103-2107.

15. *Давыдов А.А., Гончарова О.И.* Исследование кислотных свойств поверхности молибденалюминиевых катализаторов методом ИК-спектроскопии // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 905-912.

16. *Асмолов Г.Н., Крылов О.В., Фокин Е.А.* Исследование взаимодействия пропилена с γ-Al₂O₃ и MgO, чистыми и нанесенными ионами молибдена и кобальта, методами спектроскопии диффузного отражения // Кинетика и катализ. 1974. Т. 14. № 5. С. 1311-1322.

17. *Turek A.M., Wachs I.E., DeCanio E.* Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5000-5007.

18. *Ragaini V., Matarrese G., Giordano N., Bart J.C.J.* Acidity and Reactivity of Some Supported Molybdenum Oxide Catalysts // Rec. trav. chim. 1978. V. 97. N 4. P. 97-104.

19. *Okamoto Y., Imanaka T.* Interaction Chemistry between Molybdena and Alumina: Infrared Studies of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Carbon Dioxide on Aluminas Modified with Molybdate, Sulfate, or Fluorine Anions // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 25. P. 7102-7112.

20. *Gishti K., Iannibello A., Marengo S., Morelli G., Tittarelli P.* On the Role of Phosphate Anion in the MoO₃-Al₂O₃ Based Catalysts // Appl. Catal. 1984. V. 12. N 3. P. 381-393.

21. *Quartararo J., Amoureux J.-P., Grimbott J.* Sol-Gel Synthesis, Characterization by Solid State NMR and HDS Activity of Mo-Alumina and Mo-P-Alumina Based Catalysts // J. Mol. Catal. A. 2000. V. 162. N 1-2. P. 353-365.

22. *Sajkowski D.J., Miller J.T., Zajac G.W., Morrison T.I., Chen H., Fazzini D.R.* Phosphorus Promotion of Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // Appl. Catal. 1990. V. 62. N 2. P. 205-220.

23. *Mulcahy F.M., Houalla M., Hercules D.M.* Effect of F and Mg on the Dispersion of Mo/Al₂O₃ and W/Al₂O₃ // J. Catal. 1993. V. 139. N 1. P. 72-80.

24. *El-Shobaky G.A., Abdalla F.H.A., Ghozza A.M., Khalil K.A.* Solid-Solid Interactions in the Li₂O-Doped MoO₃-Al₂O₃ System // Thermochim. Acta. 1996. V. 275. N 2. P. 235-247.

25. *El-Shobaky G.A., Fagal G.A., Hassan N.A.* Solid-Solid Interactions in Pure and Na₂O-Doped

- $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 311. N 1-2. P. 205-211.
26. *El-Shobaky H.G., Mokhtar M., Ahmed A.S.* Effect of MgO-Doping on Solid-Solid Interactions in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 327. N 1-2. P. 39-46.
27. *Дадашев Б.А., Аббасов С.Г., Байрамлы А.А., Сарыджанов А.А., Гусейнов М.М.* Исследование влияния природы промоторов на свойства алюмомолибденовых катализаторов // Азерб. хим. ж. 1986. № 3. С. 3-6.
28. *Kordulis Ch., Voliotis S., Lycourghiotis A., Vattis D., Delmon B.* Studies on the State of Dispersion of Mo (VI) Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Doped with Alkali Cations // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. NN 2-3. P. 179-193.
29. *DeCanio S.J., Cataldo M.C., DeCanio E.C., Storm D.A.* Evidence from XPS for the Stabilization of High-Valent Molybdenum by Addition of Potassium in Mo/ Al_2O_3 Catalysts // *J. Catal.* 1989. V. 119. N 2. P. 256-260.
30. *O'Young C.-L.* Effects of Alkali-Metal Promoters (Potassium and Cesium) on a Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 5. P. 2016-2018.
31. *Abello M.C., Gomez M.F., Casella M., Ferretti O.A., Bañares M.A., Fierro J.L.G.* Characterization and Performance for Propane Oxidative Dehydrogenation of Li-Modified $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 251. N 2. P. 435-447.
32. *Mross W.-D.* Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1983. V. 25. N 4. P. 591-637.
33. *Lycourghiotis A., Defosse C., Delannay F., Delmon B.* Effect of Sodium on the CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. Part 2. Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1980. V. 76 (I). N 10. P. 2052-2064.
34. *Kordulis C., Voliotis S., Lycourghiotis A.* Molybdena Catalysts Prepared on Modified Carriers: Regulation of the Symmetry and Valence of the Molybdenum Species Formed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Modified with Alkali Cations // *J. Less-Common Metals.* 1982. V. 84. N 2. P. 187-200.
35. *Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П.* Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 81 с.
36. *Стерлигов О.Д., Олферьева Т.Г., Кононов Н.Ф.* Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.
37. *Скарченко В.К.* Каталитическое дегидрирование углеводородов // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.
38. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. – М.: Мир. 1973. – 183 с.
39. *Tanabe K.* Solid acid and base catalysts. In: *Catalysis - Science and Technology* (Ed. J.R. Anderson and M. Boudart). – Berlin/Heidelberg/N.Y.: Springer-Verlag. 1981. V. 2. P. 231-273.

□ 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. хи-
мической технологии твердого
топлива и экологии

УДК 542.941.8:542.973:546.77

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНИДЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНО- ВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях [1-4] дан краткий

обзор работ по фазовому составу, структуре и кислотно-основным свойствам окисленных и восстановленных алюмомолибденовых катализаторов. В настоящем обзоре будет проведено сравнение структурных характеристик и физико-химических свойств алюмомолибденовых (AM)