

УДК 546.776.546.6.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНОВЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИТТРИЯ

© 2016 г. Н. Я. Усачев^{1,*}, И. М. Герзелиев^{2,**}, Е. П. Беланова¹, А. В. Казаков¹,
В. П. Калинин¹, В. В. Харламов¹, С. А. Канаев¹, Т. С. Старостина¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: *ny@ioc.ac.ru, **gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.06.2016 г.

Методами термического анализа, РФА и сканирующей электронной микроспектроскопии изучены оксидные системы, полученные термическим разложением смесей гептамолибдата аммония с различным количеством нитратов алюминия, галлия или иттрия. Установлены процессы формирования, характер взаимодействия компонентов и состояние этих систем. Показано, что природа оксидов, которые входят в состав молибденовых систем, оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства.

Ключевые слова: оксиды, молибден, алюминий, галлий, иттрий, ТГ-ДТА, РФА, СЭМ.

DOI: 10.7868/S0028242116060228

Окислительное дегидрирование алканов C_{2-4} в олефины – перспективное направление нефтехимии, поскольку открывает возможность получения ценных продуктов из доступного сырья [1–3]. Это стимулирует интенсивный поиск эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокий выход олефинов. В обзорах [4–6] рассмотрены катализаторы, отличающиеся по составу, способу приготовления, механизму превращения алканов и др. Наиболее часто используют оксидные системы, содержащие в качестве активных компонентов соединения переходных металлов. Дегидрирование протекает с участием решеточного кислорода, убыль которого восполняется в условиях окислительной регенерации. Авторами [7] изучено дегидрирование этана на смешанном оксиде, содержащий молибден и ванадий. Более сложная система была использована в [8], которая содержала наряду с оксидами молибдена и ванадия третий компонент – оксид ниобия. Оказалось, что Mo/V/Nb-система имела максимальную активность при содержании 70 мас. % Mo.

Добавки оксида ниобия повышали активность и селективность катализатора, что было обусловлено легкостью его восстановления. Наибольшее число работ по нанесенным системам касается катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$. В соответствии с данными [9], образец 20 мас. % MoO_3/Al_2O_3 имеет достаточно подвижный решеточный кислород,

что делает его активным в дегидрировании этана в отсутствие газофазного O_2 .

В предыдущем сообщении [3] было показано, что системы, полученные разложением смеси солей гептамолибдата аммония и нитратов алюминия, галлия или иттрия обладают достаточно высокой активностью и селективностью в окислении этана в этилен. В связи с этим настоящее исследование посвящено детальному изучению термических и структурных свойств систем: $MoO_3-Al_2O_3$, $MoO_3-Ga_2O_3$, $MoO_3-Y_2O_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов и их характеристика. В качестве исходных соединений были использованы гептамолибдат аммония (ГМА), кристаллогидраты нитратов алюминия, галлия и иттрия марки “ЧДА”. Их смеси в определенных пропорциях растирали в фарфоровой ступке, нагревали в атмосфере воздуха со скоростью $100^\circ C/ч$ до $600^\circ C$ и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч.

Термические свойства исходных компонентов и оксидов изучали на приборе Derivatograph-C (производство фирмы MOM, Венгрия) в алундовых тиглях при программированном разогреве ($10^\circ C/мин$) в атмосфере воздуха. Навески образцов составляли 20–30 мг. В качестве эталона использовали $\alpha-Al_2O_3$.

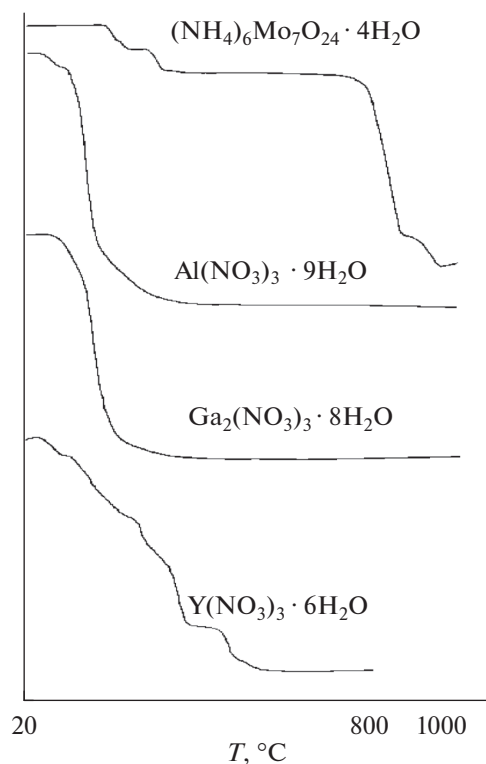


Рис. 1. ТГ-спектры исходных солей.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\text{Cu-K}\alpha$, никелевый фильтр) со скоростью сканирования 1 град/мин в диапазоне углов 2θ (10–75°). Рентгенографические данные получены обработкой спектров методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000 [10]. Размеры частиц оценивали по полуширине пиков при помощи уравнения Шеррера.

Сканирующую электронную микроскопию образцов проводили на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Аналитические измерения оптимизировали в рамках описанного подхода [11]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего углеродного скотча. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [12]. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1–2 кВ и рабочем расстоянии 3–4.6 мм.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

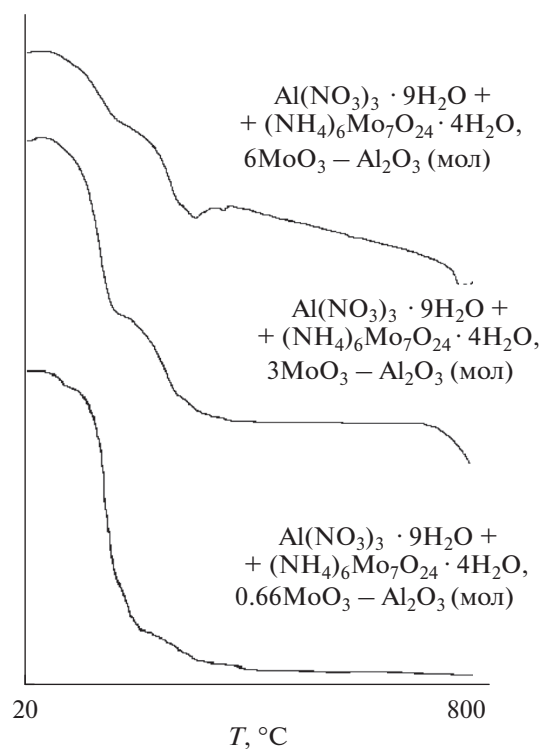


Рис. 2. ТГ-спектры механических смесей солей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 представлены спектры термогравиметрии (ТГ) исходных солей и их механических смесей. Количественные данные ТГ и дифференциального термического анализа (ДТА) приведены в таблице. Нагревание ГМА до 330°C вызывает дегидратацию и удаление аммиака, что приводит к образованию MoO_3 . Данный оксид подвергается сублимации при температуре выше 750°C. Разложение соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ практически завершается при температуре до 450°C и, очевидно, включает процессы дегидратации и разложения нитрат-анионов: на кривой ДТА наблюдаются два эндотермических пика при 90 и 160°C. Аналогичная картина имеет место и в случае соли $\text{Ga}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, превращение которой также протекает в две стадии. Термолиз кристаллогидрата $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, судя по форме спектра ТГ и наличия нескольких эндотермов на кривой ДТА, имеет более сложный характер.

На рис. 2 представлены спектры ТГ механических смесей солей $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитратов алюминия, галлия и иттрия. Следует отметить, что уже на стадии приготовления этих образцов, возможно, взаимодействие между солями, приводящее к образованию молибдатов металлов и нитрата аммония. Появление этих соединений в изученных системах может существенно изменить вид спектров ТГ. Действительно, данные, пред-

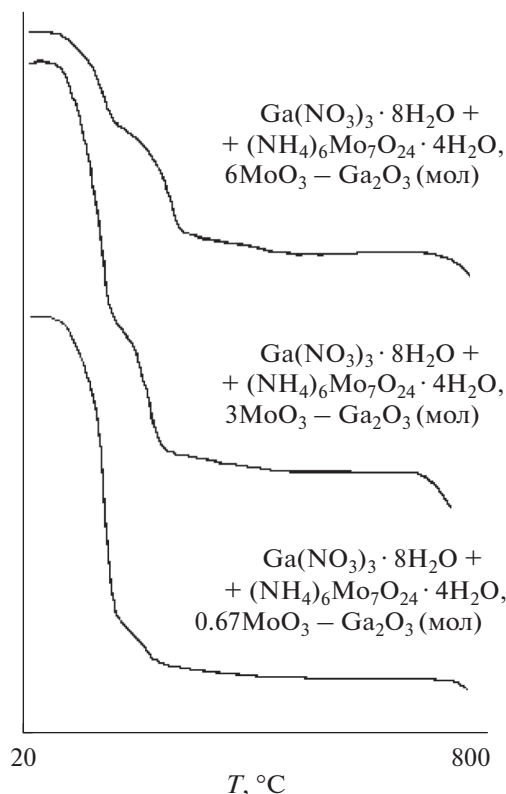


Рис. 3. ТГ-спектры механических смесей солей.

ставленные в табл. 1 для $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(6\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $(3\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$, демонстрируют заметное смещение экстремумов эндотермических эффектов. Примечательно, что на кривой ТГ образца $0.66\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего более 50 мас. % оксида алюминия, отсутствует ступень, обусловленная сублимацией MoO_3 . Этот факт указывает на сильное взаимодействие компонентов данной системы.

Ближкие тенденции изменения термических свойств наблюдаются и для систем $\text{MoO}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$, хотя они выражены в меньшей степени. Даже для образца $0.67\text{MoO}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$, который содержит 33.8% MoO_3 (рис. 3), наблюдается потеря массы 1.6% при температуре выше 750°C . Это свидетельствует о том, что связывание MoO_3 оксидом галлия происходит в меньшей степени, чем в системах $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. В тоже время для образцов серии $\text{MoO}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ (рис. 4) удаление MoO_3 не наблюдается при мольном соотношении $\text{MoO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, равном 0.67. Таким образом, природа оксидов алюминия, галлия и иттрия, которые входят в состав молибденовых систем, оказывает существенное влияние, как на их каталитические свойства [3], так и на их термические характеристики.

На рис. 5, 6 представлены спектры РФА и снимки СЭМ образцов $6\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.66\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

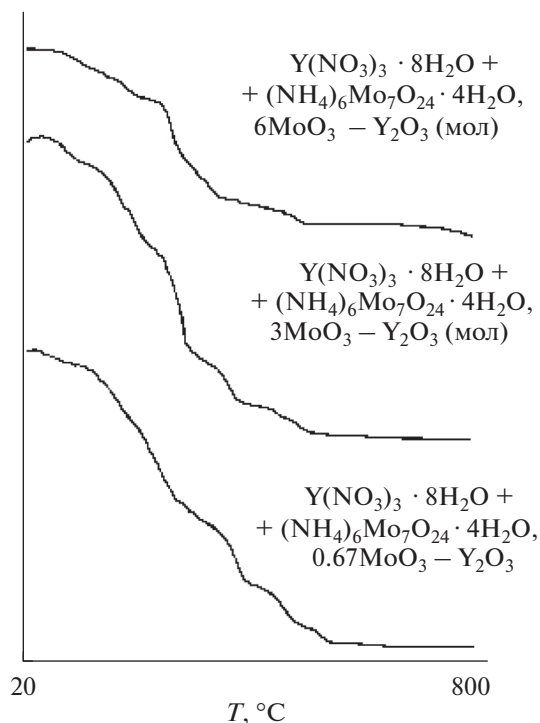


Рис. 4. ТГ-спектры механических смесей солей.

Первая система, в которой исходное соотношение компонентов соответствует соединению $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, по данным РФА состоит из 57 мас. % MoO_3 – и 43 мас. % молибдата алюминия, причем средний размер частиц MoO_3 составляет около 110 нм. Наблюдаемое соотношение фаз MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно объяснить образованием аморфного оксида алюминия, который не представлен в спектре соответствующими рефлексами. При переходе к образцам с меньшим содержанием MoO_3 размер его частиц снижается до 91 и 72 нм для $3\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.66\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Закономерно, что в случае последнего образца на долю MoO_3 – приходится лишь 21 мас. %, а на долю $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ – 79 мас. %.

По данным СЭМ, образец $6\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ содержит в заметных количествах вытянутые частицы. Наличие в его спектре РФА трех пиков различной высоты в области углов $23-28^\circ$ (средний пик имеет наибольшую высоту) указывает на то, что данные частицы образованы MoO_3 . Авторы [13] разработали гидротермальный синтез частиц оксида молибдена такой формы, которые имеют высокую кристалличность.

Системы, содержащие оксиды Mo и Ga, имеют следующие особенности. Спектр образца $6\text{MoO}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ содержит только рефлексы, относящиеся к фазе MoO_3 , причем размер частиц превышает 150 нм. Сходная картина наблюдается и

Данные ТГ-ДТА для исходных солей и их механических смесей

Образец	Потери массы (Δm), % (температурный интервал, °C)	Температура экстремумов эндотермических эффектов, °C
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.2% (20–259); 6.7% (259.0–328); 53.1% (328–872); 9.9% (872–953); 0.9% (953–1000); $\Sigma\Delta m = 77.9\%$	213; 242; 318; 791; 832
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3.5% (20–91); 78.6% (91–441); 0.52% (441.0–800°C); $\Sigma\Delta m = 82.6\%$	90; 160
$\text{Ga}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	74.4% (20–440); 0.85% (440–1000); $\Sigma\Delta m = 75.9\%$	64; 139
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32% (20–281); 32.7% (281–474); 4.3% (474–800); $\Sigma\Delta m = 69\%$	41; 70; 116,5; 150,8; 264; 348,9; 462.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $6\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол)	17.2% (20–166); 24.4% (166–323); 1,8% (323–410); 0.5% (410–723); 5.0% (723–800); $\Sigma\Delta m = 48,9\%$	74.4; 145,9; 257; 782
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол).	32.6% (20–157; 15.2% (157–262); 5.9% (262–408); 7.5% (700–800°C); $\Sigma\Delta m = 61.2\%$	73.5; 131.9; 299.8; 772.6.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.66\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол)	3.7% (20–80); 60.5% (80–207); 11% (207–438); 1.1% (438–800); $\Sigma\Delta m = 76.2\%$	78.1; 145.7; 179
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $6\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол)	16.2% (20–153.8); 21.3% (153.8–283); 3.9% (282.8–446); 0.06% (446–708); 3.3% (708–800); $\Sigma\Delta m = 44.82\%$	64; 136; 254; 310; 752
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол).	25.3% (20–156); 15% (156–261.6); 2.4% (261.6–728); 3.61% (728–800); $\Sigma\Delta m = 46.3\%$	62; 143; 188; 744
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.67\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол)	56.1% (20–162); 9.4% (161.9–240); 3.0% (240–490); 0.6% (490–751); 1.6% (751–800°C); $\Sigma\Delta m = 70.65\%$	58.5; 135
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $6\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (мол)	9.0% (20–189); 21.3% (189–342.5); 5.5% (342.5–501); 0.2% (501–700); 2% (700–800); $\Sigma\Delta m = 37.9\%$	73; 184; 729
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (мол)	12.4% (95–208); 17.4% (208–289); 8.8% (289–391); 4.8% (391–516.5); 1.1 516.5–800); $\Sigma\Delta m = 47.7\%$	53; 75; 153; 197
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.67\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (мол)	30.4% (20–263); 29.6% (263–537); 0.86% (537–800); $\Sigma\Delta m = 60.8\%$	47; 75; 159; 367; 448

для образца $3\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$, приготовленного из смеси оксидов. Обращает на себя внимание, что система $0.67\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ содержит частицы с минимальным размером (около 4 нм). Отметим, что в спектре этого образца наблюдаются рефлексy, положение которых характерно для фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Для Mo-систем, содержащих оксид иттрия, характерно появление дополнительных пиков уже в спектре образца $6\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием оксида молибдена. Это имеет место и

для $3\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. В системе с низким отношением $\text{MoO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ (0,67) в ее спектре наблюдаются рефлексy, которые могут быть отнесены к фазе Y_2O_3 . При этом фаза MoO_3 находится в относительно высокодисперсном состоянии (размер частиц около 12 нм).

Таким образом, природа оксида, находящегося в составе Mo-систем, оказывает существенное влияние на состояние фазы оксида молибдена,

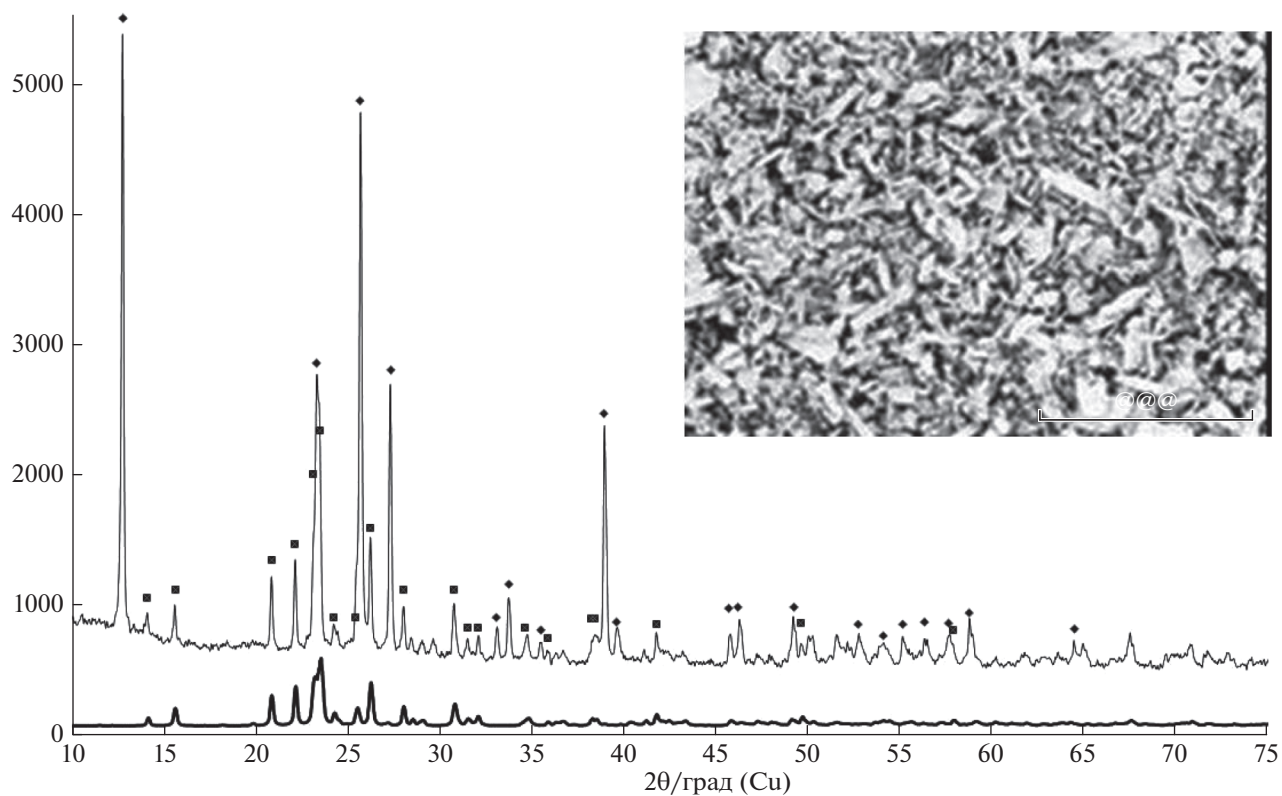


Рис. 5. Спектр РФА и снимок СЭМ образца $6\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол). Спектр $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ приведен внизу рисунка. ■ – $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; ♦ – MoO_3 .

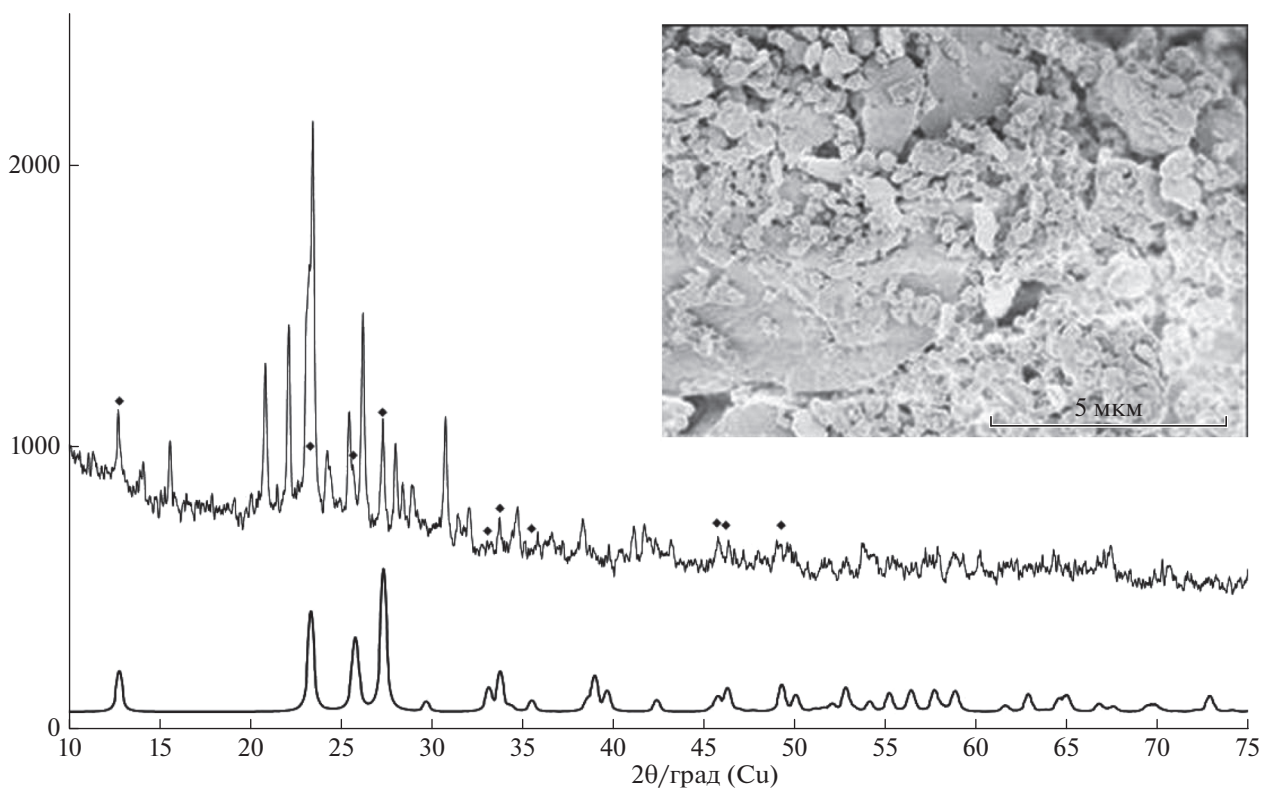


Рис. 6. Спектр РФА и снимок СЭМ образца $0.66\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол). Спектр MoO_3 приведен внизу рисунка. ■ – $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; ♦ – MoO_3 .

что в значительной мере определяет их окислительные свойства в превращении этана [3].

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0054, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Калинин В.П., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 495 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 640].
2. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Калинин В.П., Харламов В.В., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С., Попов А.Ю. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 506 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 640].
3. Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Харламов В.В., Калинин В.П., Беланова Е.П., Канаев С.А., Казаков А.В., Старостина Т.С. // Нефтехимия. 2016, Т. 56. № 6. С. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8].
4. Sattler J.J.H.B., Martinez J.R., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10613.
5. Gärtner Ch.A., van Veen A.c., Lercher J.A. // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196.
6. Cavani F., Ballarini N., Cericola A. // Catal. Today. 2007. V. 127. P. 113.
7. Thorsteinson E.M., Wilson T.P., Young F.G., Kasai P.H. // J. Catal. 1978. V. 52. P. 116.
8. Burch R., Swarnakar R. // Appl. Catal. A: Gen. 1991. V. 70. № 1. P. 129.
9. Heracleous E., Lemonidou A. A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 269. № 1–2. P. 123.
10. Izumi F., Ikeda T. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 321–324. P. 198.
11. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
12. Кашин А.С., Анаников В.П. // Изв. АН Сер. Хим. 2011. № 12. 2551.
13. Wang L., Zhang Xia, Ma V., Yang Min, Yanxing Qi // Material Letters. 2016. V. 164. P. 623.