

УДК 542.943.7+546.811/814.82.881

*Ф. А. ИВАНОВСКАЯ, Д. Х. СЕМБАЕВ, Д. К. ТОЛЕМИСОВА, Л. Ф. ГАБДУЛЛИНА.*

## О ПРОМОТИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ $\text{SnO}_2$ В ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА

*(Представлена академиком НАН РК Д. Х. Сембаевым)*

Исследовано влияние термической обработки на содержание оксида ванадия в бинарном катализаторе при различном содержании  $\text{SnO}_2$ . Показано, что промотирующее действие  $\text{SnO}_2$  в оксиднованадиевых катализаторах состоит в его способности быть донором кислорода по отношению к низшим оксидам ванадия, обеспечивая постоянство содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которое определяет уровень активности и избирательности катализатора.

Диоксид олова используется в качестве компонента оксиднованадиевых катализаторов окисления и окислительного аммонолиза органических соединений [1]. Используя добавки диоксида олова и оксида ванадия (V), получают бинарные оксидные ванадийоловянные катализаторы, которые обладают неплохой активностью и селективностью в окислении и окислительном аммонолизе [2, 3].

Под воздействием реакционной среды в процессе окисления и особенно окислительного аммонолиза органического соединения имеет место восстановление оксида ванадия до  $\text{VO}_2$ , что обуславливает снижение активности и селективности катализатора. Этот процесс усиливается с увеличением нагрузки на катализатор. В этом заключается причина невысокой производительности многих оксиднованадиевых катализаторов, модифицированных оксидами W, Cr, Mo, Zr, Ti и других металлов [4]. Исключение составляет диоксид олова, под влиянием которого оксиднованадиевые катализаторы приобретают способность выдерживать высокую нагрузку по окисляемому веществу в присутствии значительных количеств аммиака.

Оксидные ванадийоловянные катализаторы могут эффективно работать при подаче на катализатор значительных количеств органического соединения и аммиака [5]. На катализаторе состава  $\text{V}\cdot 4\text{Ti}\cdot 4\text{Sn}\cdot x\text{O}$ , получен изоникотинонитрил с выходом 92 % при нагрузке по 4-пиколину до 300 г/л·кат. в час ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ ). Отметим, что в этих опытах окислительный аммонолиз 4-метилпиридина осуществлялся при подаче аммиака 111 г/л·кат. в час, который создавал дополнительную нагрузку на катализатор. Он способен проработать в

течение 290 часов, не изменяя своей активности и избирательности [5].

Оксидные ванадий-титан-оловянные катализаторы превосходят известные промотированные оксидами металлов ванадиевые катализаторы по способности стабильно работать при высоких нагрузках по сырью, сохраняя достаточно высокий выход, например, при окислительном аммонолизе 4-метилпиридина [5, 6]. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что в отличие от других оксиднованадиевых катализаторов в оксидной системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  сохраняется значительное количество оксида ванадия (V), обеспечивающего высокую скорость окислительного процесса при больших нагрузках по органическому соединению и аммиаку. Анализ литературных данных [7] и наших экспериментов [8] показали, что  $\text{SnO}_2$  в таких оксидных системах как  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$  не образует химических соединений и твердых растворов. Диоксид олова в перечисленных смешанных оксидных катализаторах существует как отдельная фаза.

Иными словами, приобретение оксиднованадиевыми катализаторами новых свойств при введении в их состав  $\text{SnO}_2$ , которые проявляются в их способности выдерживать большие нагрузки не обусловлены химическими превращениями диоксида олова или образованием твердых растворов с компонентами оксидных систем.

В соответствии с изложенным следует считать, что причина такого воздействия  $\text{SnO}_2$  на оксиднованадиевые катализаторы обусловлена его высокой окислительной способностью [7], вследствие чего  $\text{V}^{+4}$  в присутствии диоксида олова превращается в  $\text{V}^{+5}$  и поэтому в оксидном

катализаторе сохраняется значительное количество  $V_2O_5$ , обеспечивающее высокую активность оксидной системы в окислительном аммонолизе.

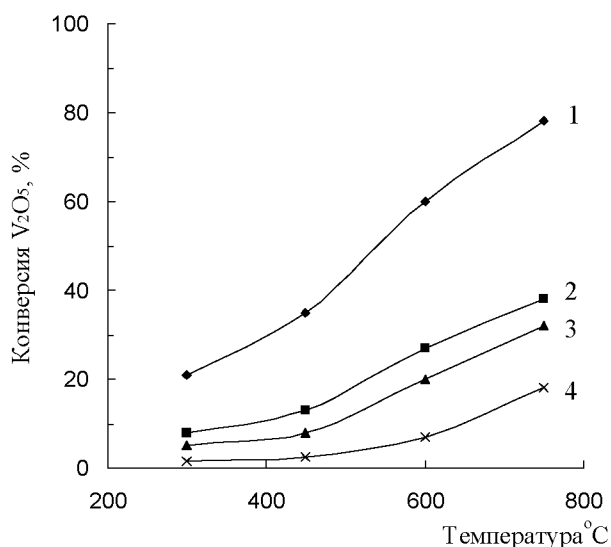
В настоящее время в литературе отсутствуют прямые экспериментальные подтверждения роли  $SnO_2$  в оксидных катализаторах в качестве стабилизатора  $V_2O_5$ , определяющего каталитическое действие многокомпонентных оксидованадиевых катализаторов. Ранее нами было показано, что содержание  $V_2O_5$  в оксидных ванадий-титан и ванадий-титан-циркониевых катализаторах играет решающую роль в активности и избирательности этих катализаторов в окислительном аммонолизе [9].

С целью выяснения влияния  $SnO_2$  на стабильность  $V_2O_5$  в оксидованадиевых катализаторах нами было проведено исследование влияния термической обработки на содержание оксида ванадия в бинарном катализаторе при различном содержании  $SnO_2$ .

Приготовленные образцы оксидованадиевого катализатора с различным соотношением  $V_2O_5$  и  $SnO_2$  помещали в муфельную печь. Термообработку проводили в интервале температур от 300 до 750°C. Из рисунка видно, что при температуре 300° конверсия  $V_2O_5$  достигает 22 %. В присутствии  $SnO_2$  конверсия  $V_2O_5$  существенно меньше. При молярном соотношении оксидов равном 1: 1 степень превращения  $V_2O_5$  не пре-

вышает 7 %. Увеличение количества диоксида олова вызывает снижение конверсии оксида ванадия (V). При содержании  $SnO_2$  равном двум молям на моль  $V_2O_5$  конверсия последнего составляет всего 1,8 %. Повышение температуры нагрева вызывает рост конверсии  $V_2O_5$  во всех исследуемых образцах оксидов. Например, при 600 °С конверсия оксида ванадия (V) достигает 60 %, в то время как в смеси со  $SnO_2$  (2 моля) эта величина не превышает 8 %. Опыты показали, что чем больше содержание  $SnO_2$ , тем ниже степень превращения  $V_2O_5$ . При эквимолярном соотношении оксидов ванадия и олова (кривая 2) конверсия  $V_2O_5$  при 600 °С достигает 28 %, в то время как в отсутствие  $SnO_2$ , конверсия оксида ванадия составляет 60 %. Из представленных на рисунке 1 результатов следует, что  $SnO_2$  сильно тормозит термическую диссоциацию оксида ванадия (V) и при температурах существенно превышающих температуру приемлемую для парофазного каталитического окисления и окислительного аммонолиза органических соединений [10].

Таким образом, впервые показано, что промотирующее действие  $SnO_2$  в оксидованадиевых катализаторах состоит в его способности быть донором кислорода по отношению к низшим оксидам ванадия, обеспечивая постоянство содержания  $V_2O_5$ , которое определяет уровень активности и избирательности катализатора.



Зависимость конверсии оксида ванадия (V) при различных молярных соотношениях с оксидом олова от температуры. Молярное соотношение  $V_2O_5$  к  $SnO_2$  составляет: 1 –  $V_2O_5$ ; 2 – 1:1; 3 – 1:1,5; 4 – 1:2

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каталитические свойства веществ: Справочник / Под ред. В. А. Ройтера. Киев: Наукова Думка, 1968.
2. Сембаев Д.Х., Умарова Р.У., Суворов Б.В. О роли доноров водорода в реакции декарбоксилирования бензойной кислоты на ванадате олова // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1969. №4. С. 30-35.
3. Andersson S.L.T., Jaras S. Activity measurements and ESCA investigations of a  $V_2O_5/SnO_2$  catalysis for the vapour phase oxidation of alkylpyridines // J Catalysis. V. 64, N 1. P. 51-67.
4. Sembaev D., Ivanovskaya F., Saurambaeva L., Yugay O., Mikhailovskaya T. Effect of oxides of the IV and VI group metals on the polymorphic transformation of anatase into rutile // React.Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 93, N 2. P. 211-218.
5. Суворов Б.В., Михайловская Т.П. Синтез 4-цианпиридина путем окислительного аммонолиза 4-пиколина на ванадий-титан-оловянном катализаторе // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 68, вып. 2. С. 275-277.
6. Суворов Б.В., Воробьев П.Б., Михайловская Т.П. Окислительный аммонолиз 4-пиколина на V-Ti-Sn-O катализаторе // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 301-304.
7. Satohiro Yoshida, Tomoaki Murakami, Kimo Tarama. Structural Study on Promoting Actions of Titanium Dioxide

and Stannic Oxide on Vanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. V. 51, N 4.

8. *Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Pochtennaya V.M.* Catalysis Alkylbenzene and Alkylpyridine Ammoxidation // Eurasian Chem. Tech Journal. 2000. V. 2, N 2. P. 113-116.

9. *Pochtennaya V.M., Ivanovskaya F.A., Sembaev D.Kh., Narayanan S.* Characterization and comparison of  $V_2O_5/ZrO_2$  and  $V_2O_5/TiO_2-ZrO_2$  catalysts for partial oxidation of aromatic hydrocarbons // In proceedings of II Indo-Pacific Conference and 15-th Indian National Symposium on Catalysis, 21-24 January 2001, Pune, India

10. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 133 с.

### Резюме

$SnO_2$  мөлшері әртүрлі болып келетін бинарлы катализатордағы ванадий тотығының мөлшеріне термиялық

өңдеудің әсері зерттелінді. Тотықтыванадий катализаторларындағы  $SnO_2$ -нің промоторлық әсері катализатордың белсенділігі мен талғамдылық деңгейін анықтайтын,  $V_2O_5$ -нің тұрақты мөлшерін қамтамасыз ете отырып, ванадийдің төменгі тотықтарына оттегі донары бола алу қабілеттілігі бар екендігі көрсетілді.

### Summary

Influence of thermal processing on the maintenance vanadium oxide in the binary catalyst is investigated at various maintenance  $SnO_2$ . It is shown, that promotor action  $SnO_2$  in vanadium oxide catalysts will consist in its ability to be the donor of oxygen in relation to the lowest vanadium oxide, providing a constancy of maintenance  $V_2O_5$  which defines a level of activity and selectivity of the catalyst.

*Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова МОН РК*

*Поступила 11.03.08г.*