

C.A. ТУНГАТАРОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ. II. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Представлены результаты исследования  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ /алюмосиликат катализаторов и ее солей, используемых для селективного катализитического окисления  $CH_4$  методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Показано, что нанесение ГПК на носитель увеличивает стабильность кислоты. В области исследованных температур наблюдается обратимая под воздействием воды перестройка гетерополианиона с образованием гетерополиподобной формы ГПК.

В ИОКЭ им. Д.В.Сокольского разработаны нанесенные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) 12 ряда Mo для процесса парциального окисления метана в формальдегид (ПОМФ). Наиболее высокие выходы  $CH_2O$  получены на низкопроцентных катализаторах (1-2,3%), например, на 2,3% $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$  при соотношении компонентов  $CH_4: H_2O: O_2 = 1:0,53:0,45$  получено до 6-8%  $CH_2O$  при производительности 10-14 кг  $CH_2O$ /кг ГПС·ч и 60-85% селективности по  $CH_2O$  [1]. За счет мелкодисперсного распределения гетерополикислоты (ГПК) на носителе в низкопроцентных образцах происходит образование структур взаимодействия «фрагмент ГПК-носитель», которые являются термоустойчивыми, что подтверждено методами ИКС, ДТА, ТПВ, эмиссионным анализом. Регенерация в паро-воздушной смеси возвращает катализатор в исходное состояние.

В данном сообщении представлены результаты исследования массивной  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  и оптимальных 2,3% $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$  катализаторов с использованием метода электронной спектроскопии диффузного отражения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методика эксперимента.

Физико-химические свойства  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  и 0,1-20% нанесенные катализаторы на ее основе исследованы комплексом методов: РФА, ДТА, ДТГ, ИКС, ЭПР, ТПВ, масс-спектрометрии и методом эмиссионного анализа. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировались на спектрофотометре СФ-16 с приставкой ИПДО-I относительно  $MgO$ , эмиссион-

ный анализ проводился на рентгеновском флюоресцентном спектрометре «SPECTRO X-LAB».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены электронные спектры диффузного отражения исходной  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  и после паро-воздушной обработки при 473, 573, 633, 673, 773, 873 и 1073К. Спектр образца при 1073К разбит на две части: остаток ГПК в реакторе, а также улетучившаяся и сконденсировавшаяся на холодных стенках реактора. Полосы с переносом заряда (п.п.з.) в области 250-280нм, согласно данным [2-5], принадлежат переходу  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$  в тетраэдрической (Td) координации, п.п.з. 300-320нм в [2-4] относят к переходам электронов октаэдрических (Oh) координированного  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ , а в [6] - к мостиковым  $Mo^{6+}-O-Mo^{6+}$ . Так как мостиковые связи могут быть как в Td, так и Oh координированном ионе  $Mo^{6+}$ , то, как считают авторы [7], в отличие от [2-4], сделать отнесение этой полосы к п.п.з.  $Mo^{6+}$  (Oh) однозначно нельзя. Поглощение при ~ 390нм характерно для  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  и уменьшается с уменьшением концентрации ГПК. Природа этой п.п.з. пока не ясна, однако между ее интенсивностью и количеством ГПК имеется прямая зависимость. Предполагается, что п.п.з. 250-390нм характеризуют непосредственно структуру  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . При прогреве наряду с уменьшением поглощения от п.п.з. при 390нм наблюдается увеличение поглощения в длинноволновой области в виде двух широких полос при 600-700 и 1000-1100нм. Это поглощение связано с d-d переходами ионов  $Mo^{5+}$  ( $d^1$ ). Согласно теории кристаллического поля иону с конфигураци-

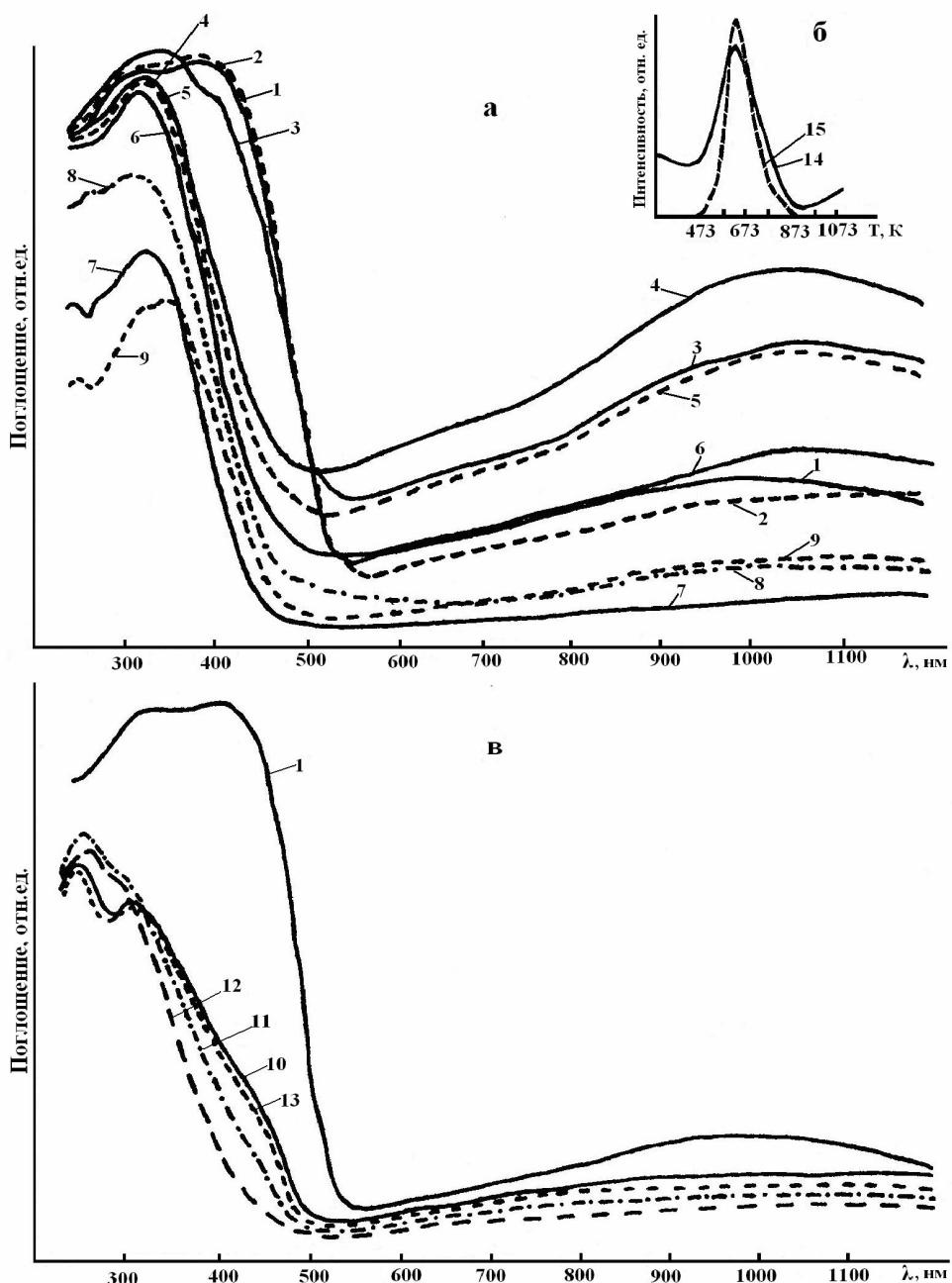


Рис.1. Электронные спектры диффузного отражения исходной и нанесенной  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , обработанной в различных условиях. 1 - исходная ГПК, 2 - после обработки в паро-воздушной смеси при 473К, 3 - 573К, 4 - 633К, 5 - 673К, 6 - 773К, 7 - 873К, 8 - 1073К (низ), 9 - 1073К (верх), 10 - 2,3%ГПК/SiO<sub>2</sub>, 11 - обработанная в смеси CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Ar (673К), 12 - O<sub>2</sub>+Ar (923К), 13 - регенерированная, 14 - п.п. при 1000-1100 нм (ЭСДО) от ионов Mo<sup>+5</sup> (Td), 15 - сигнал ЭПР от ионов Mo<sup>+5</sup> (Oh).

ей d<sup>1</sup> принадлежит один терм <sup>2</sup>D, который под действием поля расщепляется в Oh или Td на два <sup>2</sup>T<sub>2</sub> ( $t_2$ ) и <sup>2</sup>E (l), разность которых равна 10Dq, причем нижним для Oh является <sup>2</sup>T<sub>2</sub>, а для Td - <sup>2</sup>E. При переходе от Oh к Td изменяется знак Dq. Таким образом, как для октаэдра (переход  $^2T_2 \rightarrow ^2E$ ), так и для тетраэдра (<sup>2</sup>E  $\rightarrow$  <sup>2</sup>T<sub>2</sub>) будет

наблюдаться одна широкая полоса поглощения, а поглощение для ионов в тетраэдрической координации будет наблюдаться в более длинноволновой области [8].

Интенсивность п.п.з. при 390нм при увеличении температуры прогрева (573К и выше) начинает уменьшаться и при 633К исчезает. При этом

происходит расширение спектра в области 500-600 нм, что выражается в смещении края п.п. в коротковолновую область. Начиная с 573К и выше появляется широкое поглощение в области 600-1100 нм, постепенно увеличивающееся до ~ 1050 нм от  $\text{Mo}^{5+}$  Td и Oh. П.п. от ионов  $\text{Mo}^{5+}$  как Td, так и Oh проходит через максимум при 633К (на рисунке 1б представлены данные для  $\text{Mo}^{5+}$  в Td). Эти же данные хорошо согласуются с данными ЭПР по изменению интенсивности сигналов от ионов  $\text{Mo}^{5+}$ , находящихся, согласно данным [9], в поле искаженного октаэдра. Как видно из рисунка 1б, их количество также проходит через максимум при 633К. Сам сигнал с  $g_{\parallel}=1,88$ ;  $g_{\perp}=1,95$ ;  $A_{\parallel}=174\text{Э}$  и  $A_{\perp}=53\text{Э}$  по своим параметрам согласуется с литературными данными [9].

Исчезновение п.п.з. в области 390 нм, начиная с 633К, смещение п.п.з. при 500-600 нм, а также в дальнейшем с повышением температуры обработки в паро-воздушной смеси появление новых п.п.з. обусловлено началом формирования  $\text{MoO}_x$  (285, 330, 350 нм). Интенсивность сигналов в области п.п.з. 250-390 нм падает, начиная с 773К. Наблюданное бесструктурное длинноволновое поглощение в области 600-1100нм, вероятно, связано с релеевским рассеянием света на мелких кристаллитах формируемых оксидов Mo. Таким образом, полученные данные указывают на начало распада исходной ГПК с 633К в паро-воздушной смеси с формированием оксидоподобных структур Mo, что также подтверждается данными ИКС, ДТА, ЭПР, ТПВ, РФА.

При нанесении 2,3%  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  на  $\text{SiO}_2$  (рисунок 1в) относительная интенсивность поглощения в области ~ 400 нм уменьшается (проявляется в виде «плеча»), доля длинноволнового поглощения в нанесенной системе снижается. При переходе от массивной ГПК к нанесенной относительная интенсивность п.п.з. 250, 310 нм растет, что свидетельствует о преимущественной стабилизации ионов Mo в тетраэдрической координации. Известно, что  $\text{SiO}_2$  имеет преимущественно тетраэдрические вакансии в решетке. Это позволяет предположить, что увеличение доли ионов  $\text{Mo}^{6+}$  (Td) в нанесенных катализаторах относительно исходного ГПК обусловлено влиянием носителя через взаимодействие ГПК-носитель со стабилизацией ее фрагментов в тет-

раздрических вакансиях  $\text{SiO}_2$ . О взаимодействии  $\text{Mo}^{6+}$  с  $\text{SiO}_2$  с образованием ГПК известно из литературы [10]. При прогреве 2,3% катализатора в реакционной смеси при 673К ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{H}_2\text{O}$ ) п.п.з. при ~ 400нм продолжает наблюдаться, в отличие от исходной компактной ГПК, разложение которой начинается уже при 633К. Полоса в области 250нм сохраняется, а при 310нм - несколько смещается в коротковолновую область до 300нм, поглощение в длинноволновой области выражено слабо. В целом же спектр идентичен спектру исходного нанесенного катализатора. Окислительная обработка при 923К ( $\text{O}_2$ , Ar) приводит к расщеплению п.п. 250нм, принадлежащей  $\text{Mo}^{6+}$  (Td) на две: 238 и 260нм и наблюдается некоторое снижение интенсивности длинноволнового поглощения. Однако при последующей гидратации в парах воды при комнатной температуре происходит почти полное восстановление исходного спектра  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ . Эти данные указывают на способность к частичной регенерации ГПК под действием воды и окислительной обработки при нанесении на кислый носитель  $\text{SiO}_2$ . Ранее подобный эффект наблюдали в [11], где независимо от состава исходного наносимого соединения (парамолибдат аммония или кремнемолибденовая кислота) на силикагель после термообработки на воздухе при 973К и гидрообработки при комнатной температуре получали близкие спектры, хорошо совпадающие со спектрами нанесенной  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  и их механической смеси. Под действием гидрообработки, как показано в [12], происходит процесс гидролиза связей Mo-O-Si и образуются октаэдрически координированные ионы  $\text{Mo}^{6+}$ . Хотя гидратация предварительно прокаленной при 923К массивной  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  не приводит к регенерации исходной ГПК, а образующееся в растворе соединение, согласно ИКС, соответствует ГПК 6 ряда [13], на носителе при этом формируется ГПК 12 ряда.

Следовательно, нанесение ГПК на носитель увеличивает стабильность  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ . В области исследованных температур наблюдается обратимая под воздействием воды перестройка гетерополииона с образованием гетерополиподобной (ангидридоподобной) формы ГПК. Кроме того, в растворе над предварительно прокаленной массивной ГПК, по-видимому, не достигается необходимой для существования  $\text{pH} < 4,5$ ,

а на кислом носителе  $\text{SiO}_2$  ( $\text{AlSi}$ ) эта величина pH достигается, в результате чего образуется  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , даже если исходное нанесенное соединение не было гетерополикислотой, что позволяет рассчитывать на сохранение молекулярной структуры ГПК.

С помощью эмиссионного анализа определен состав исходного катализатора 2,3% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ / $\text{AlSi}$ , испытанного образца при 773К, 923К, 1023К в реакционной смеси ( $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ ), при 1023К в отсутствии паров воды ( $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ ), а также выдержанного при 923К в течение 100 ч в оптимальных условиях реакции. Расчет содержания Mo в катализаторах показал, что с повышением  $T_p$  растет потеря веса по Mo от 0,9 до 8,7% в условиях реакции от 773 до 1023К. Обработка катализатора в условиях реакции, но без паров воды, снижала его устойчивость при 1023К. Потеря веса составила 12,2%, что на 30% выше, чем в условиях реакции в присутствии паров воды. Потеря веса по Mo для катализатора, проработавшего 100 ч, составила 16,9%. Анализ подтвердил положительное влияние паров на стабильность и показал, что скорость потери веса образца, проработавшего 100 ч в условиях реакции ниже, чем катализатора, испытанного в отсутствии паров  $\text{H}_2\text{O}$  (1023К) в течение 1 ч.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РК 5748. Способ получения формальдегида / Савельева Г.А., Тунгатарова С.А., Попова Н.М. Оп. 15.07.2003.
2. Aschley J.H., Mitchel P.C. // J.Chem.Soc.A. 1969. N18. P.2730-2735.

3. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan M. // J.Catal. 1975. V.36, N1. P.81-92.
4. Асмолов Г.Н., Крылов О.В. // Кин. и катализ. 1970. Т.11, N4. С.1028-1033.
5. Jeziorowski H., Knozinger H. // J.Phys.Chem. 1979. V.83, N3. P/1166-1173.
6. Кожевников И.В. // Успехи химии. 1987. Т.56, № 9. С.1417-1443.
7. Haddad N., Rabia C., Bettahar M.M., Barama A. // EUROPACAT-4: IV Eur. Congr. Catal. Rimini, Italy, 1999. P.585.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. - М.: Наука, 1976. 266с.
9. Gerritzon H.J., Lewis H. // Phys. Rev. 1960. V.119. P.1010.
10. Kasztelan S., Payen E., Moffat J.B. // J.Catal. 1988. V.112, № 1. P.320-324.
11. Климчук Е.Г., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кин. и катализ. 1985. Т.26, N2. С.396-402.
12. Климчук Е.Г., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. N7. С.1488-1494.
13. Давыдов А.А., Гончарова О.И. // Успехи химии. 1993. Т.62, № 2. С.118-134.

#### Резюме

Электронды спектроскопиялық диффуздық шағылу өдісімен метанның талғамды катализикалық тотығуында пайдаланылатын  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  негізіндегі және олардың тұздарының, алюмосиликатқа қондырылған катализаторды зерттеу нәтижелері көрсетілген. Тасымалдағышқа қондырылған ГПК қышқылдың талғамдылығын үлгайтатындығы көрсетілген. Зерттелген температура аймақтарында су буының әсерінен гетерополиационның қайта құрылудың гетерополи тәрізді ГПК-ның түзілетіндігі байқалады.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского,  
г. Алматы

Поступила 20.05.2009 г.