

На правах рукописи



Гордеев Александр Вячеславович

**ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА ЛЁГКИХ ОЛЕФИНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории каталитических исследований.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Водянкина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа РАН, лаборатория приготовления катализаторов, заведующий лабораторией

Лавренов Александр Валентинович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, администрация, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Красноярск)

Защита состоится 29 января 2015 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, ауд. 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
http://www.tsu.ru/content/news/announcement_of_the_dissertations_in_the_tsu.php

Автореферат разослан «___» декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Процесс метатезиса этилена и бутена-2 нашёл широкое применение как альтернативный способ производства пропилена. Иностранные нефтехимические компании используют процесс Olefin Conversion Technology, основанный на реакции метатезиса этилена и бутена-2, для изменения баланса производства этилен/пропилен с 1,7-1,9 до 1,1-1,2. Данный процесс проводится на гетерогенных катализаторах, и выбор катализатора обуславливает экономические показатели всего процесса. В настоящее время катализатором процесса метатезиса является WO_3/SiO_2 , который был разработан более 40 лет назад, но до сих пор применяется, хотя и имеет ряд недостатков: низкая конверсия реагентов, высокие давления и температуры проведения процесса и высокая стоимость паравольфрамата аммония – сырья для производства катализатора. Главными преимуществами данного катализатора являются долгое время жизни в условиях реакции и простота регенерации. В последнее время множество исследований посвящено поиску более эффективных и доступных каталитических систем для процесса метатезиса. Одними из перспективных катализаторов являются системы на основе MoO_3 , которые обладают большей активностью, работают при относительно низких температурах и давлениях и обладают меньшей стоимостью. Основным недостатком катализаторов на основе MoO_3 является недостаточное время жизни, что не позволяет их использовать в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в промышленных масштабах. Вследствие этого одним из актуальных направлений в области разработки катализаторов метатезиса олефинов является повышение времени жизни молибденсодержащих катализаторов в условиях реакции.

Важную роль при синтезе молибденсодержащих катализаторов реакции метатезиса играет выбор носителя. Несмотря на то, что проведены исследования MoO_3 , нанесённого на SiO_2 , TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO , TiO_2 и цеолиты, лучшие результаты получены для молибденсодержащих катализаторов, нанесённых на $\gamma-Al_2O_3$. Но данные катализаторы обладают рядом недостатков, таких как высокая кислотность поверхности и образование на поверхности инактивных фаз, что повышает выход побочных продуктов и сокращает время жизни в условиях реакции. Одним из перспективных направлений в области синтеза катализаторов метатезиса является использование цеолитов и SiO_2 , модифицированных $\gamma-Al_2O_3$. Настоящая работа посвящена исследованиям MoO_3 , нанесённого на алюмоуглеродный сорбент (Al_2O_3-C), представляющий собой $\gamma-Al_2O_3$, покрытый слоем углеродсодержащих продуктов. Данный сорбент производится ОАО «СКТБ «Катализатор» (г. Новосибирск), что будет способствовать промышленному внедрению результатов настоящей научно-

исследовательской работы.

Целью диссертационной работы установление влияния способа приготовления (рН, предварительная обработка носителя раствором HNO_3) на структуру, элементный и фазовый состав, распределение активного компонента и каталитические свойства нанесенных Мо-содержащих катализаторов на алюмоуглеродный носитель в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Приготовление Мо-содержащих катализаторов состава 10 мас.% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10 мас.% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ методом пропитки носителя водным раствором парамолибдата аммония с разным значением рН.

2. Исследование особенностей распределения частиц нанесённого компонента на поверхности носителей, элементный и фазовый состав, кислотные свойства поверхности в зависимости от условий приготовления (рН, предварительная обработка носителя раствором HNO_3) и последующей термической обработки.

3. Исследование каталитических свойств синтезированных Мо-содержащих катализаторов в реакции метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен в зависимости от температуры, давления и времени обработки в условиях каталитического процесса.

4. Изучение особенностей распределения частиц нанесённого компонента, накопления продуктов олигомеризации на поверхности нанесенных Мо-содержащих катализаторов после обработки в условиях каталитической реакции синтеза пропилена.

Научная новизна

Впервые предложено использование алюмоуглеродного сорбента в качестве носителя для Мо-содержащего нанесенного катализатора метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен. Показано, что при использовании алюмоуглеродного сорбента, сильные кислотные центры поверхности которого блокированы углеродсодержащим слоем, в качестве носителя для катализатора метатезиса позволяет снизить выход побочных продуктов реакции, образующихся в результате процессов олигомеризации. При этом наблюдается увеличение времени жизни катализаторов за счёт снижения отложения побочных продуктов реакции на поверхности катализатора.

Впервые предложено проводить предварительную обработку алюмоуглеродного сорбента раствором азотной кислоты с целью формирования на его поверхности центров адсорбции парамолибдата аммония, что позволяет добиться наиболее полного заполнения пор нанесённым компонентом и формирования на поверхности носителя частиц MoO_2 , проявляющих повышенную активность в реакции метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в разработке способа получения активных катализаторов метатезиса олефинов на основе оксида молибдена, обладающих большим временем жизни в условиях реакции. Применение разработанных катализаторов в процессе метатезиса этилена и бутена-2 позволит повысить выход целевого продукта процесса – пропилена.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние условий приготовления молибденсодержащих катализаторов на характер распределения нанесённого компонента по поверхности носителя.
2. Связь между способом приготовления катализатора и особенностями формирования частиц Mo-содержащих фаз в процессе термической активации катализатора.
3. Связь между состоянием частиц нанесённого компонента катализаторов и каталитическими свойствами молибденсодержащих систем.

Апробация работы:

Основные результаты работы были представлены на конференциях: XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014); Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2011); II Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), III Международной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2014).

Личный вклад автора

Диссертантом проведён синтез всех катализаторов, проведён комплекс методов по исследованию морфологии и текстуры поверхности синтезированных катализаторов. Диссертант принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов и каталитических исследований, написании статей. Все экспериментальные результаты, приведённые в работе, кроме ТПД аммиака, рентгенофазового и термического анализов, получены самим автором.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 работ: 4 статьи в рецензируемых научных журналах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 тезиса докладов.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 123 страниц, в том числе 60 рисунков, 26 таблиц, библиография из 71 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования. **В первой главе** представлены литературные данные, посвящённые общим сведениям о реакции метатезиса олефинов, промышленным процессам, основанным на данной реакции, особенностям выбора катализатора и современным тенденциям в области создания гетерогенных катализаторов реакции метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен. Отдельно представлены сведения об использовании новых и модифицированных носителей при синтезе гетерогенных катализаторов на основе MoO_3 . Установлено, что широкое применение нашли носители, которые представляют собой цеолиты или силикагели, модифицированные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Во второй главе представлены методики приготовления катализаторов и носителей. Описаны методики изучения их текстурных, фазовых, кислотных и каталитических свойств. В качестве объектов исследования выбраны: модельная каталитическая система $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и каталитическая система $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, которые были синтезированы методом пропитки носителя раствором парамолибдата аммония (ПМА) при $\text{pH}\approx 8$ (pH раствора соли) и $\text{pH}\approx 2$, полученном при добавлении азотной кислоты. Для приготовления катализаторов использовались $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (ОАО «СКТБ «Катализатор»), фракция 0,25-0,5 мм. Носитель был промыт дистиллированной водой и просушен при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Катализаторы без добавления азотной кислоты были получены пропиткой носителя раствором парамолибдата аммония (марки Ч.Д.А.) с концентрацией 5 мас.%. Пропитка осуществлялась на водяной бане при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до полного упаривания воды. Для приготовления катализатора с добавлением азотной кислоты носитель предварительно обрабатывался 7 мас.% раствором азотной кислоты в течение 5 мин. Затем в суспензию носителя добавлялся 5 мас.% раствор парамолибдата аммония. В течение всего процесса пропитки поддерживался постоянный $\text{pH}\approx 2$ добавлением азотной кислоты. Пропитка раствором соли осуществлялась на водяной бане при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до полного упаривания воды. Затем оба вида катализаторов выдерживались при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Далее проводилась термическая активация образцов при нагреве до $550\text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота со скоростью нагрева $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD-6000); растровая электронная микроскопия (РЭМ) (Tescan Vega II LMU); термогравиметрический анализ (ТГА) (NETZSCH STA 409 PC/PG); низкотемпературная адсорбция азота для определения удельной поверхности и пористости; температурно-программированная десорбция (ТПД) аммиака, температурно-программированное

восстановление (ТПВ) H_2 (хемосорбционный анализатор ChemiSorb 2750).

Исследования каталитических свойств синтезированных образцов проводились в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Диаметр реактора – 10 мм, объем загружаемого катализатора – 5 см³. Каталитические эксперименты проводились при давлении 10 кгс/м² в температурном интервале 90-150 °С. Скорость подачи этилена составляла 15 мл/мин, скорость подачи транс-бутена-2 – 3,5 г/ч, скорость азота – 10 мл/мин. Состав реакционной смеси в объёмных процентах: этилен – 37,5 %, транс-бутен-2 – 37,5 %, азот – 25 %. Выход пропилена оценивался по этилену. Смесь продуктов анализировалась методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.2». Разделение смеси осуществлялось на капиллярной колонке Varian CP-Al₂O₃.

В третьей главе рассмотрены особенности текстурных характеристик катализаторов и носителей, приготовленных при различных условиях. Известно, что при обработке азотной кислотой активированных углей на их поверхности происходит образование карбонильных, гидроксильных и карбоксильных групп. При взаимодействии азотной кислоты с поверхностью носителя Al₂O₃-С также возможно частичное окисление поверхности, в результате которого на поверхности носителя появляются кислородсодержащие группы и нарушается целостность углеродного слоя. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что обработка носителя азотной кислотой приводит к уменьшению удельной поверхности Al₂O₃-С с 432 до 395 м²/г (таблица 1) и уменьшению объёма пор с размерами от 1,7 до 7 нм.

Методом ТПД аммиака установлено, что для γ -Al₂O₃ характерны брэндстедовские кислотные центры (БКЦ) С_I типа и льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) С_{II} и С_{IV}. Покрытие поверхности γ -Al₂O₃ углеродным слоем приводит к исчезновению ЛКЦ С_{IV} типа. После обработки поверхности носителя Al₂O₃-С азотной кислотой наблюдается увеличение кислотности поверхности за счёт образования новых БКЦ С_{III} и ЛКЦ С_{IV} (таблица 1). Появление центров С_{IV}, скорее всего, является следствием удаления части углерода и освобождения кислотных центров γ -Al₂O₃. Появление кислотных центров С_{III}, вероятно, является следствием образования кислородсодержащих групп на поверхности носителя.

Таблица 1 – Удельная поверхность и кислотные свойства носителей

Образец	S _{уд} , м ² /г	T _{макс.} , °С					Концентрация, мкмоль/г				
		T _I	T _{II}	T _{III}	T _{IV}	T _V	C _I	C _{II}	C _{III}	C _{IV}	C _V
γ -Al ₂ O ₃	251	160	300	–	410	–	186	75	–	69	–
Al ₂ O ₃ -С	432	170	290	–	–	–	212	75	–	–	–
Al ₂ O ₃ -С+HNO ₃	365	175	270	330	410	–	190	71	37	22	–

Из результатов термогравиметрического анализа образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ в окислительной среде (рисунок 1 б) видно, что содержание углерода в носителе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ ниже на 14,3 мас.%, чем в носителе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Из результатов ТГА анализа в инертной среде видно, что потеря массы при прокаливании $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ до 550 °С составляет 10,6 мас.%, а потеря массы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ – 15,9 мас.% (рисунок 1 а).

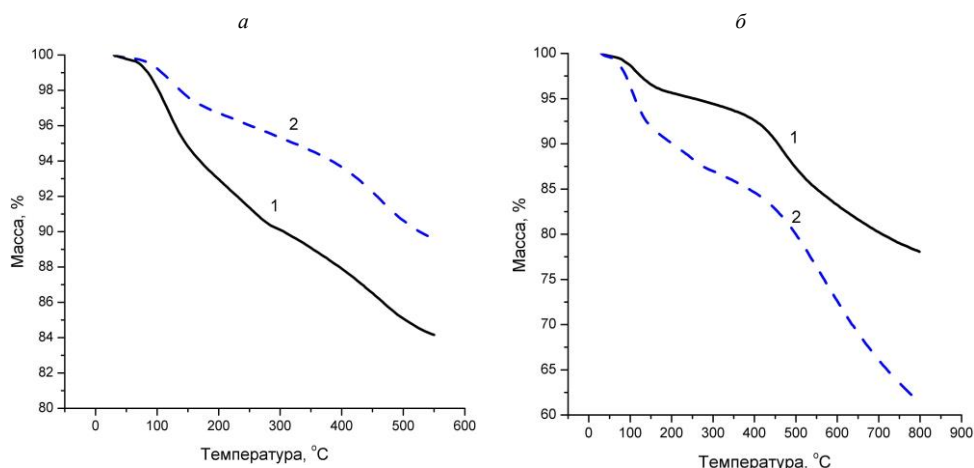


Рисунок 1 – Результаты термогравиметрического анализа приготовленных и просушенных образцов носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (кривые 2) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ (кривые 1), исследования проведены в температурном интервале и в атмосфере аргона (а) и в атмосфере воздуха (б)

Таким образом, обработка азотной кислотой носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ приводит к частичному удалению углеродного слоя с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате чего наблюдается снижение удельной поверхности и появление кислотных центров типа C_{IV} , характерных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Под действием азотной кислоты углеродсодержащий слой носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ частично окисляется: появляются новые кислотные центры C_{III} типа, которые могут быть связаны с наличием кислородсодержащих структур на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$. Снижение термической стабильности носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ в инертной атмосфере является подтверждением нарушения целостности и прочности углеродсодержащего слоя.

В результате пропитки носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором парамолибдата аммония при $\text{pH} \approx 2$ наблюдается большее изменение удельной поверхности и объёма пор просушенного образца, чем при $\text{pH} \approx 8$ (таблица 2, рисунок 2). Данный факт является следствием большей адсорбции молибдат-анионов из пропиточного раствора вследствие того, что при $\text{pH} \approx 2$ поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заряжена положительно, а при $\text{pH} \approx 8$ – нейтрально. По данным РЭМ установлено, что поверхность катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ достаточно плотно покрыта частицами нанесённого компонента размером 2-3 мкм. Снижение pH пропиточного раствора приводит к более равномерному распределению нанесённого компонента. На некоторых участках обнаружены немногочисленные частицы или агломераты размерами до 10 мкм.

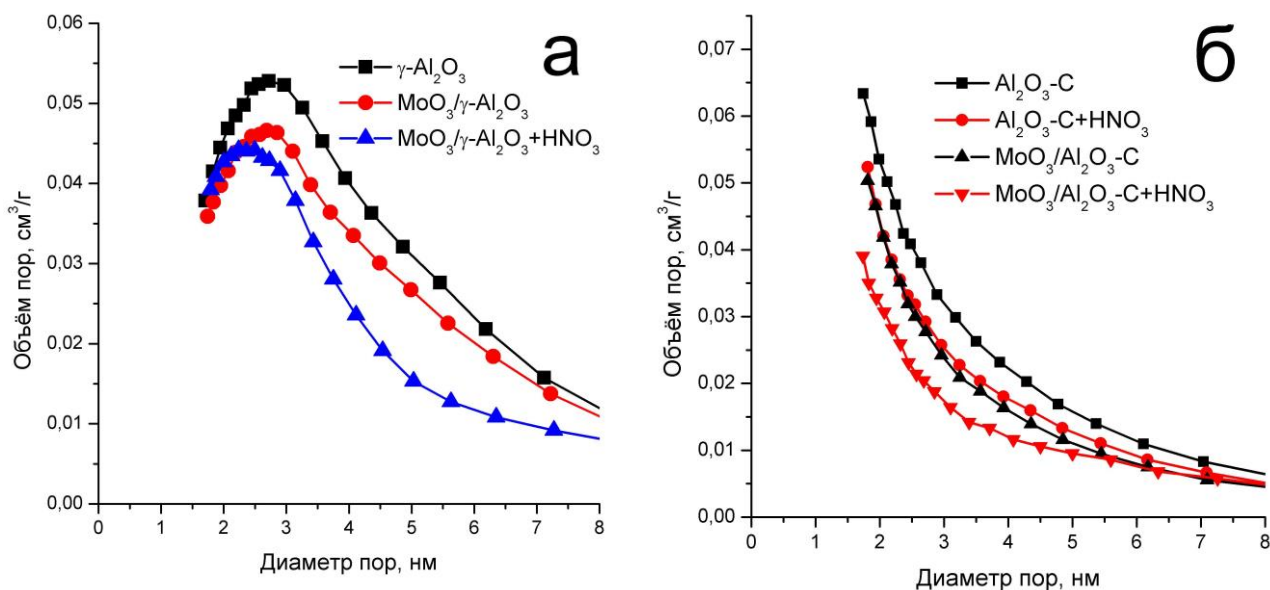


Рисунок 2 – Характер распределения пор по размерам для носителей и катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (б) в зависимости от способа приготовления

В результате пропитки носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ раствором парамолибдата аммония при $\text{pH} \approx 8$ удельная поверхность уменьшается на 21 %, а при $\text{pH} \approx 2$ – на 33 %, что обусловлено формированием кислородсодержащих центров на поверхности под воздействием азотной кислоты, которые, вероятно, являются центрами адсорбции ПМА.

По данным РЭМ размер частиц нанесённого компонента на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ составляет 4 мкм, а для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$ на поверхности носителя частицы соли не обнаружены, а наблюдаются лишь отдельные участки поверхности размером до 4 мкм, покрытые тонким слоем соли. При сопоставлении данных РЭМ и характера распределения пор по размерам следует, что нанесённый компонент локализуется преимущественно в порах носителя.

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	251
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	432
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$	365
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+HNO}_3$	218
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	344
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C+HNO}_3$	246

В четвёртой главе рассмотрен процесс термической активации катализаторов, приготовленных при различных условиях, и представлены результаты исследования текстурных, кислотных и фазовых характеристик прокалённых катализаторов.

Особенности процесса термической обработки катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+HNO}_3$

Термическое разложение парамолибдата аммония протекает в 3 стадии, к которым относятся эндотермические пики с максимумами при температурах 127 °С, 229 °С и 322 °С

(рисунок 3).

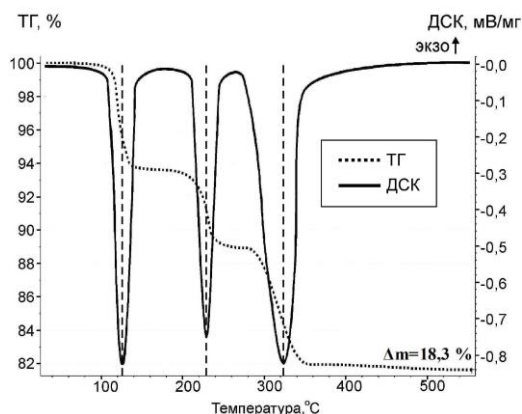
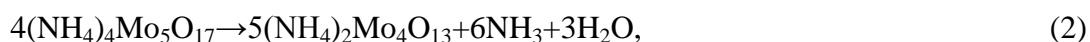
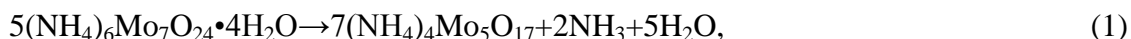


Рисунок 3 – Результаты термического анализа чистого парамolibдата аммония

В интервале 80-150 °С протекает процесс удаления кристаллогидратной воды и аммиака с образованием пентамолибдата аммония (потеря массы 6,3 мас.%). Эндотермический пик при 180-260 °С связан с разложением пентамолибдата аммония до тетрамолибдата аммония по реакции 2 (потеря массы 4,5 мас.%). В интервале температур 260-380 °С

протекает процесс разложения тетрамолибдата аммония до оксида молибдена (VI) с потерей 7 мас.%.



Методом термического анализа был изучен процесс термической обработки катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ (рисунок 4). Потеря массы при прокаливании катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 550 °С составляет 8,8 мас.%, а $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ – 8,9 мас.%.

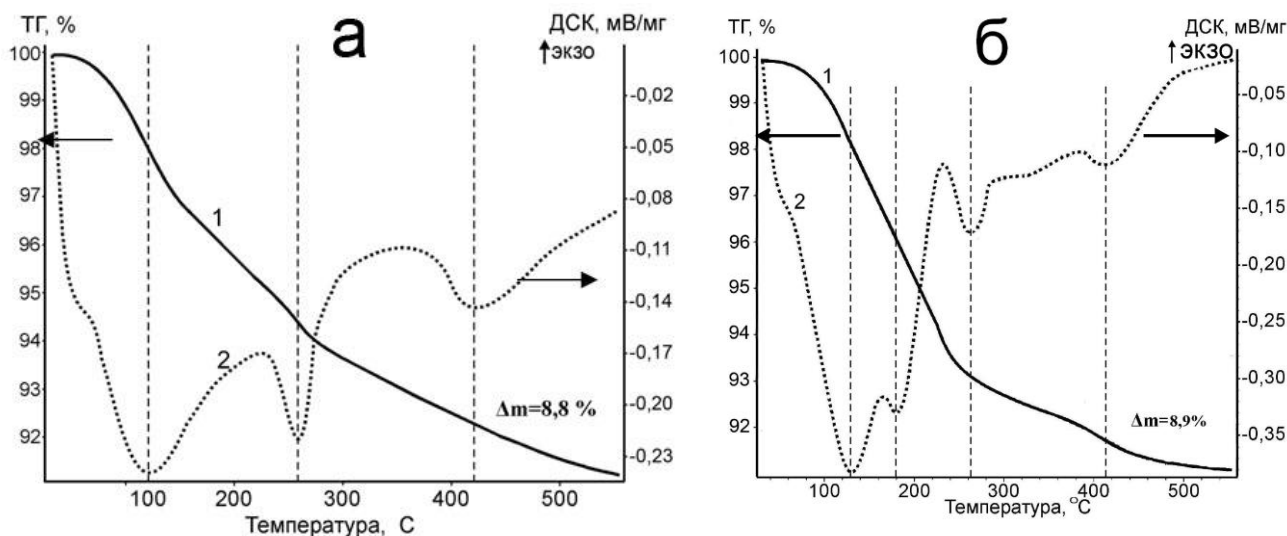
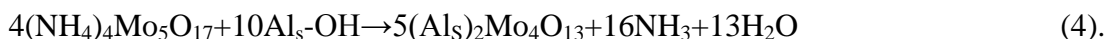


Рисунок 4 – Результаты термического анализа катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ (б)

Показано, что для обоих катализаторов характерен эндотермический пик перехода пентамолибдата аммония в тетрамолибдат аммония (при 225-350 °С для катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и при 230-295 °С для катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$), максимум которого

смещён относительно разложения исходной соли с 229 °С до 258 °С, что обусловлено стабилизацией $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ поверхностью носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]:



Более сложный процесс термической обработки катализатора, приготовленного при $\text{pH} \approx 2$, обусловлен сильным взаимодействием носителя и нанесённого компонента, что подтверждается данными РФА (рисунок 5): на рентгенограмме прокалённого образца кроме дифракционных пиков носителя и фазы MoO_3 присутствуют дифракционные пики, отнесенные к фазе $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Существование фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ было подтверждено также методом ТПВ (рисунок 6). Согласно данным ТПВ катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пик в интервале 300-570 °С характеризует процесс восстановления аморфного MoO_3 с октаэдрической координацией до MoO_2 , при этом происходит восстановление кристаллитов MoO_3 , нанесённых на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с распределением 2,4 атома Мо на 1 nm^2 поверхности.

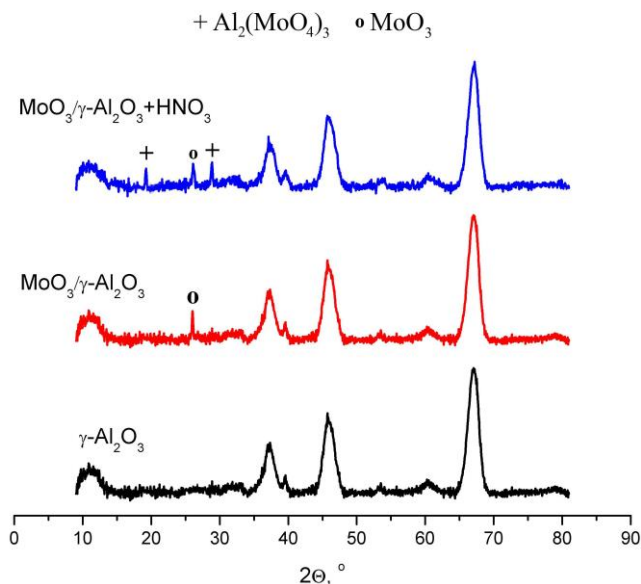


Рисунок 5 – Рентгенограммы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$

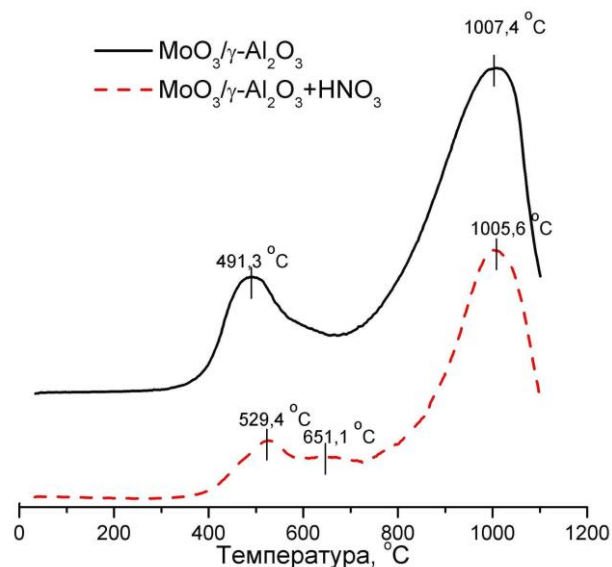


Рисунок 6 – ТПВ спектры катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$, прокалённых до 550 °С

Для катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ пик восстановления MoO_3 до MoO_2 смещён в сторону более высоких температур (максимум при $T = 529$ °С), что является следствием существования MoO_3 в виде более крупных частиц с распределением 12,0 атома Мо на 1 nm^2 поверхности, а также с тем, что на поверхности формируется аморфный MoO_3 с тетраэдрической координацией, который сильнее взаимодействует с поверхностью носителя, чем октаэдрический. Для катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ характерно также наличие небольшого пика в интервале температур 600-730 °С, который связан с восстановлением $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ до MoO_2 .

В результате прокаливания катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ наблюдается увеличение объёма пор и удельной поверхности с 218 до 228 $\text{м}^2/\text{г}$, а удельная поверхность катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменяется. По данным РЭМ в результате прокаливания катализаторов размер частиц нанесённого компонента на поверхности $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменяется, а для образца $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ уменьшается, что является следствием взаимодействия парамолибдата аммония и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ под действием температуры.

Особенности процесса термической обработки катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$

Результаты термического анализа катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ представлены на рисунке 7.

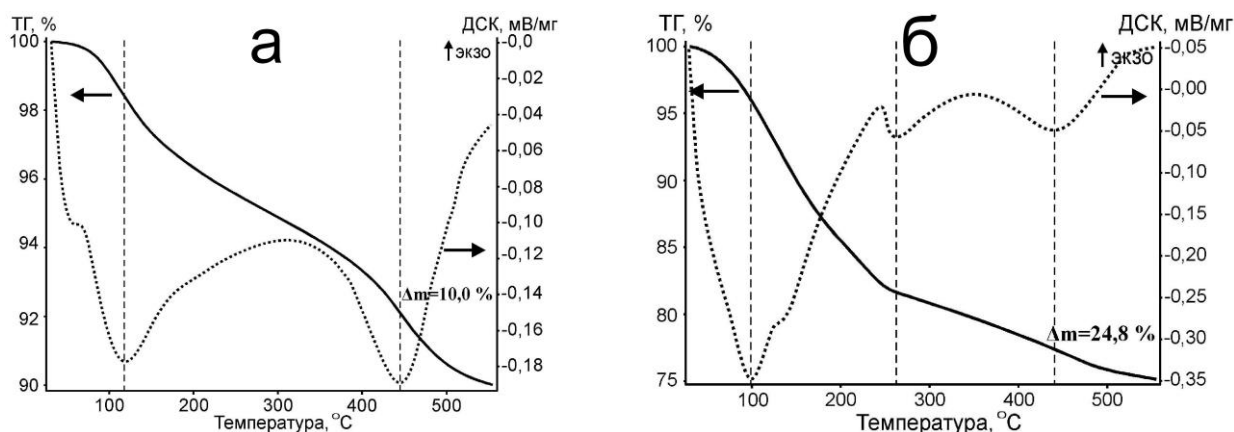


Рисунок 7 – Результаты термического анализа катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (а) и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ (б)

Для детальной интерпретации промежуточных соединений, образующихся при прокаливании, были проведены исследования методом РФА образцов, прокалённых до температуры 300 °С (рисунок 8).

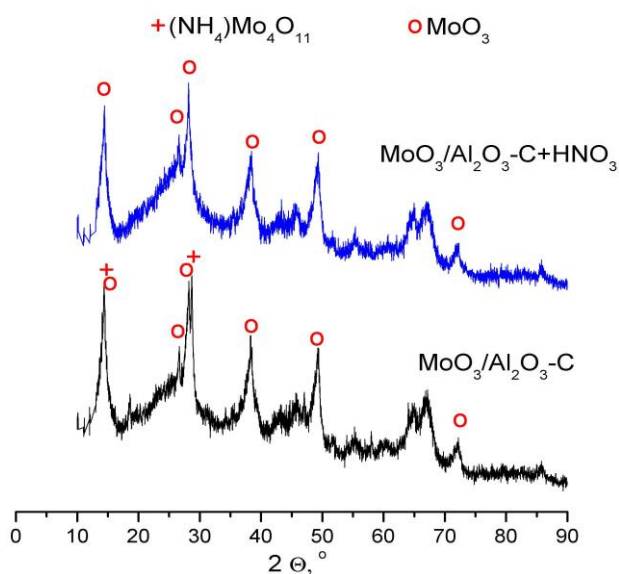


Рисунок 8 – Рентгенограммы катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$, прокалённых до температуры 300 °С

Показано, что в рентгенограмме образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, прокалённого до температуры 300 °С, присутствует фаза MoO_3 (средний размер кристаллитов 20,6 нм) и фаза тетрамолибдата аммония (размер кристаллитов 1,9 нм). А в рентгенограмме образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ – только фаза MoO_3 (средний размер кристаллитов 2,5 нм). Таким образом, в процессе прокаливания $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ парамолибдат аммония ведёт себя аналогично индивидуальной соли: процесс

термического разложения до MoO_3 заканчивается при температуре $320\text{ }^\circ\text{C}$.

При масс-спектрометрическом анализе газообразных продуктов термической активации катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ в области температур $210\text{-}310\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалось выделение азота (рисунок 9), что, согласно данным [1], свидетельствует о протекании процесса автовосстановления по реакции (5). Выделение азота фиксировалось по а.е.м. = 14, а не по а.е.м. = 28, масс-спектр которой имеет сложный вид, вследствие того, что а.е.м. = 28 также характерна для CO , который образуется в результате разрушения кислородсодержащих групп углеродного слоя. При этом важно отметить отсутствие сигнала с а.е.м. = 17, характерного для аммиака.

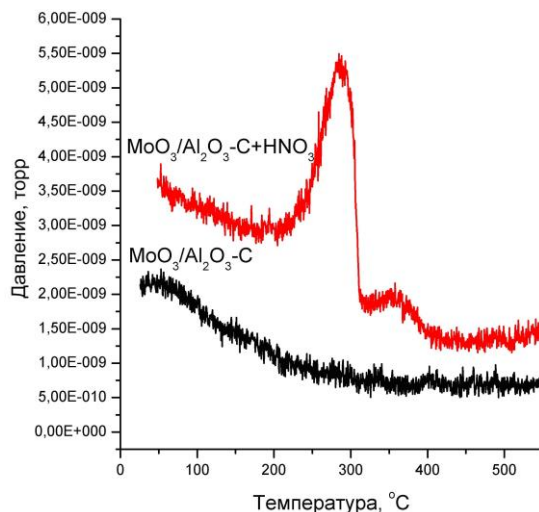
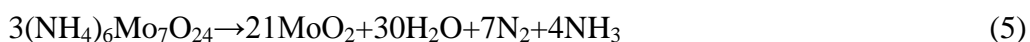


Рисунок 9 – Масс-спектр по а.е.м. = 14 при прокаливании $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$



Фаза MoO_2 (ОКР 44,2 нм) была обнаружена в образце $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$, прокалённом до температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 10). Также в данном образце наблюдается фаза $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ОКР 94,3 нм) и фаза MoO_3 (ОКР 38,9 нм).

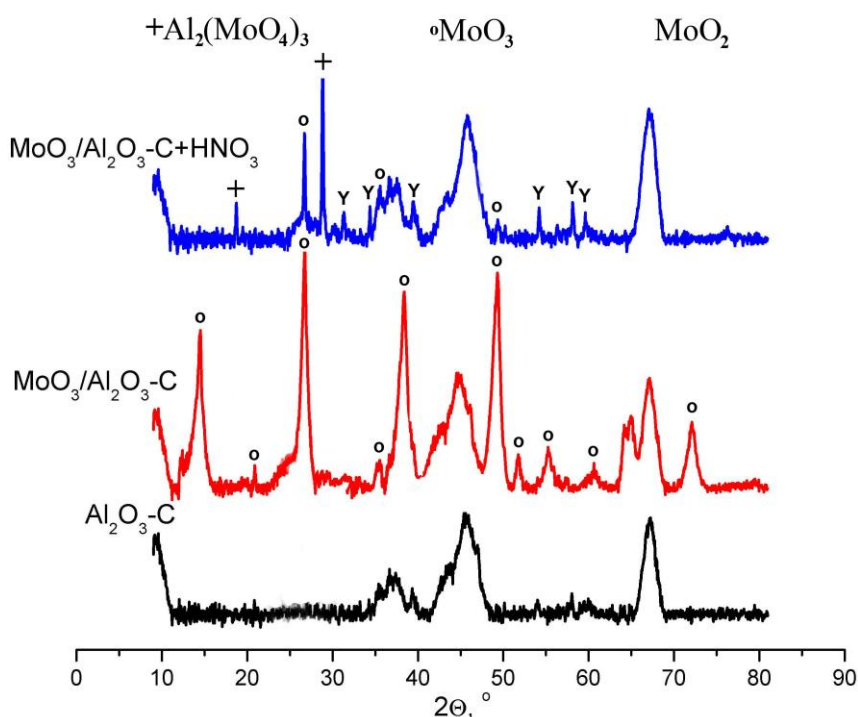


Рисунок 10 – Рентгенограммы носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$, прокалённых до температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$

Дифракционные пики, характерные для MoO_2 , отсутствуют в рентгенограмме образца, прокалённого до $300\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 8). Вероятно, при прокаливании до $300\text{ }^\circ\text{C}$ формируется высокодисперсная фаза MoO_2 , которая кристаллизуется при дальнейшем прокаливании до $550\text{ }^\circ\text{C}$. Укрупнение кристаллитов является следствием протекания процессов замедленной диффузии нанесённого компонента из пор носителя вследствие транспорта через газовую фазу. В результате термической активации наблюдается увеличение удельной поверхности (таблица 3) и свободного объёма пор размером $1,7\text{-}8\text{ нм}$ для катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и размером $1,7\text{-}3\text{ нм}$ для катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$. Методом РЭМ показано, что после термообработки катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ средний размер частиц нанесённого компонента не изменяется и составляет 4 мкм , а для катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ на поверхности носителя происходит формирование частиц нанесённого компонента, средний размер которых составляет $1,5\text{ мкм}$.

Исследование кислотных свойств прокалённых катализаторов.

На основании анализа совокупности результатов изучения удельной поверхности и пористости, морфологии, элементного состава поверхности, фазового состава носителей, прекурсоров и катализаторов, а также данных по кислотности поверхности носителей и катализаторов (таблица 3) можно сделать следующие заключения:

- Центры типа C_I характерны для всех образцов и являются БКЦ носителей. Для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ образца наблюдается их уменьшение, что подтверждает факт разрушения углеродсодержащего слоя под действием HNO_3 .

- Центры типа C_{II} : для углеродсодержащих образцов данные БКЦ обусловлены наличием исходных кислородсодержащих групп, для $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ – это новые ЛКЦ, сформированные фазой MoO_3 на $\text{C}_{II}\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, т.к. их концентрация увеличивается относительно образцов носителей.

- Центры типа C_{III} : для $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ – это ЛКЦ, обусловленные кристаллической фазой MoO_3 , для образца носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ – это кислотные центры, обусловленные кислородсодержащими группами, образовавшимися вследствие обработки носителя азотной кислотой.

- Центры типа C_{IV} : для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – собственные ЛКЦ, для $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ЛКЦ, обусловленные дисперсной фазой MoO_3 , для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ – это, вероятно, ЛКЦ, образованные кристаллической фазой MoO_3 .

- Центры типа C_V : для $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ представляют собой ЛКЦ, образованные дисперсной фазой $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Таблица 3 – Удельная поверхность и кислотные свойства просушенных носителей и прокалённых до температуры 550 °С катализаторов MoO₃/Al₂O₃-C и MoO₃/Al₂O₃-C+HNO₃

Образец	S _{уд.} , м ² /г	T _{макс.} , °С					Концентрация, мкмоль/г					
		T _I	T _{II}	T _{III}	T _{IV}	T _V	C _I	C _{II}	C _{III}	C _{IV}	C _V	C _Σ
γ-Al ₂ O ₃	251	160	300	–	410	–	186	75	–	69	–	
Al ₂ O ₃ -C	432	170	290	–	–	–	212	75	–	–	–	
Al ₂ O ₃ -C+HNO ₃	365	175	270	330	410	–	190	71	37	22	–	
Предполагаемая природа центра							C-O исх	C-O исх	C-O нов	γ-Al ₂ O ₃		
MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	231	165	245	330	405	480	194	164	64	74	35	531
Предполагаемая природа центра							γ-Al ₂ O ₃	Дисп* MoO ₃	Крист* MoO ₃	Дисп MoO ₃	Дисп MoO ₃	
MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ +HNO ₃	228	165	–	330	–	460	175	–	141	–	35	351
Предполагаемая природа центра							γ-Al ₂ O ₃		Крист MoO ₃		Дисп Al-Mo	
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ -C	375	170	280	–	405	–	172	125	–	76	–	373
Предполагаемая природа центра							Al ₂ O ₃ -C	Крист MoO ₃		Крист MoO ₃		
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ -C+HNO ₃	278	155	–	350	–	–	181	–	51	–	–	232
Предполагаемая природа центра							Al ₂ O ₃ -C		Крист MoO ₂ и MoO ₃			

*дисп. - дисперсная фаза, крист.- кристаллическая фаза

На рисунке 11 сопоставлены результаты исследования кислотных свойств поверхности γ-Al₂O₃ и Al₂O₃-C и образцов катализаторов, приготовленных на их основе.

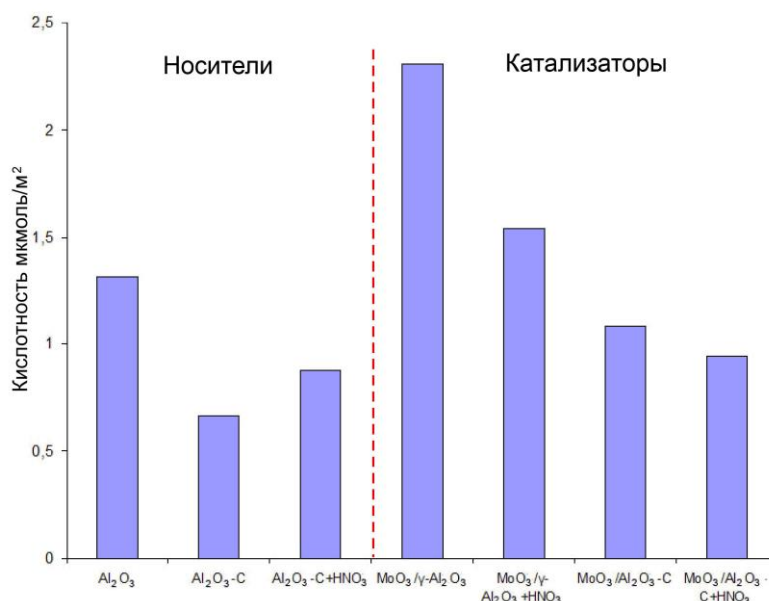


Рисунок 11 – Удельная концентрация кислотных центров поверхности для носителей и катализаторов, прокалённых до 550 °С

Показано, что концентрация кислотных центров уменьшается в ряду $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} \rightarrow \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{HNO}_3$.

В пятой главе представлены результаты исследования каталитических свойств синтезированных образцов. Для катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ установлено, что зависимости конверсий этилена от температуры имеют близкий характер: конверсии этилена достигают максимального значения (74 %) при температуре 130 °С. Конверсия бутена-2 для обоих образцов увеличивается с повышением температуры проведения реакции и достигает максимального значения ($\approx 60\%$) при 150 °С (рисунок 12).

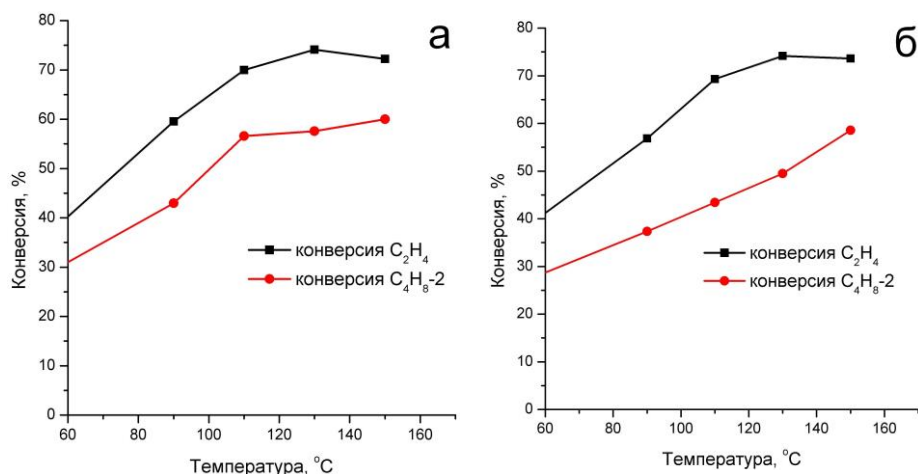


Рисунок 12 – Зависимость конверсии этилена и бутена-2 от температуры на катализаторах $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ (б)

Конверсии этилена на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{HNO}_3$ при 130 °С достигают максимальных значений 81,5 и 81,4 %, соответственно. Конверсии бутена-2 увеличиваются с ростом температуры для обоих образцов и достигают максимальных значений (78,4 %) на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и 74,1 % на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{HNO}_3$ (рисунок 13) при 150 °С.

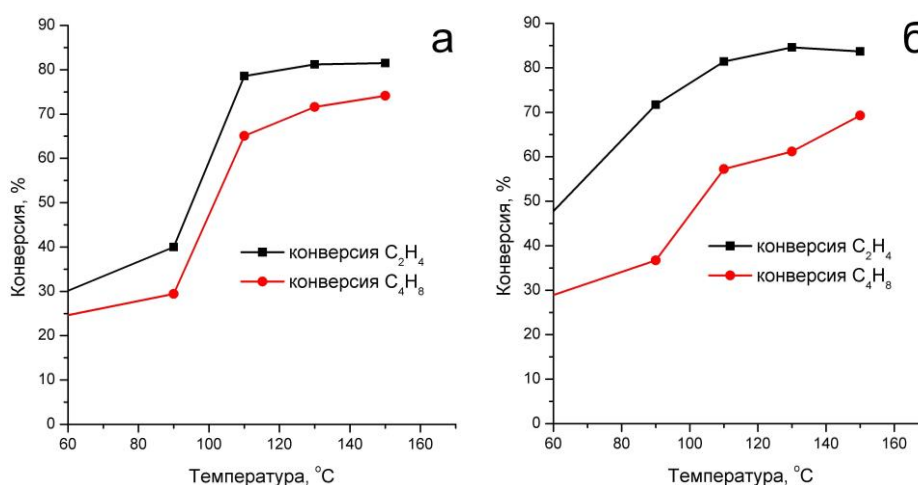


Рисунок 13 – Зависимость конверсии этилена и бутена-2 от температуры на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (а) и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C} + \text{HNO}_3$ (б)

Максимальный выход пропилена по этилену на катализаторе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

составляет 60 % при температуре 150 °С, а максимальный выход пропилена на катализаторе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ составляет 55 % при 150 °С (рисунок 14 а). Выходы пропилена на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ увеличиваются с повышением температуры и при 130 °С составляют 70,8 и 77,4 %, соответственно. Увеличение температуры проведения реакции до 150 °С не оказывает существенного влияния на выход пропилена (рисунок 14 б).

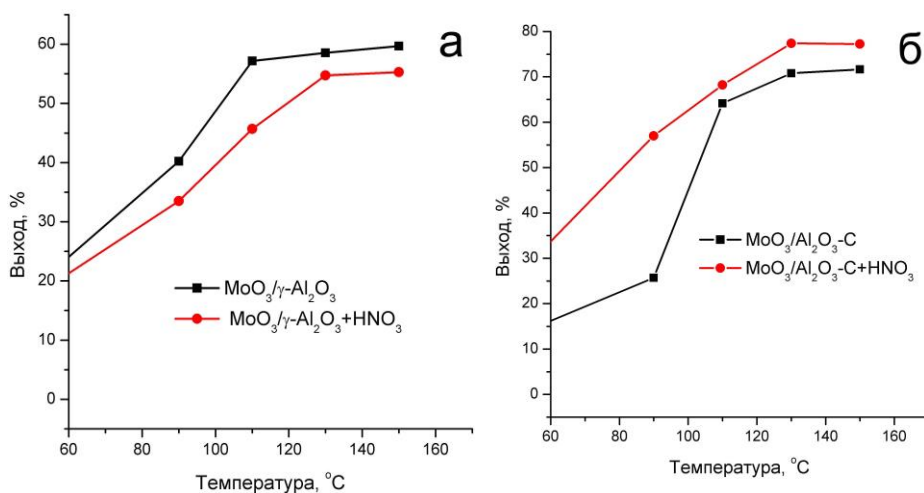


Рисунок 14 – Зависимость выхода пропилена от температуры на $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ (а), $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ (б)

Таким образом, в результате исследования каталитических свойств при температуре 110 °С и давлении 10 кгс/м² установлено, что с увеличением концентрации кислотных центров на поверхности образцов наблюдается снижение конверсии этилена и выхода пропилена (рисунок 15), но выход жидких продуктов реакции – увеличивается (рисунок 16).

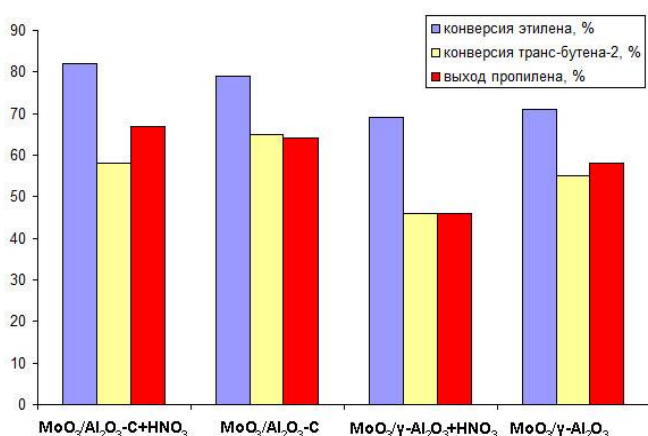


Рисунок 15 – Конверсия этилена и транс-бутена-2 и выход пропилена на $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ при 110 °С и 10 кгс/м²

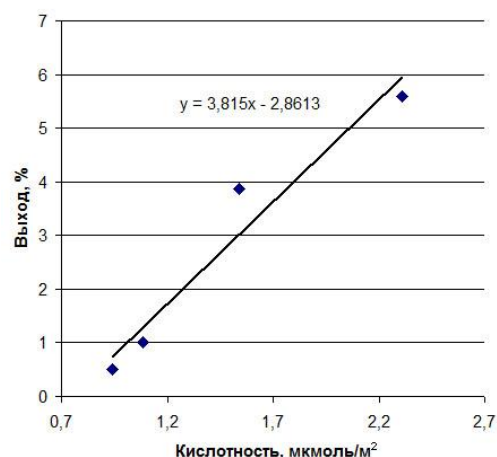


Рисунок 16 – Зависимость выхода жидких продуктов от концентрации кислотных центров при 110 °С и 10 кгс/м²

Результаты ресурсных испытаний (рисунок 17) показывают, что конверсия этилена на катализаторе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после 9 часов работы при температуре 110 °С и давлении 10

кгс/м² падает с 69,3 до 55,6 %, после 21 часа – до 33,2 % и после 33 часов работы – до 3,2 %.

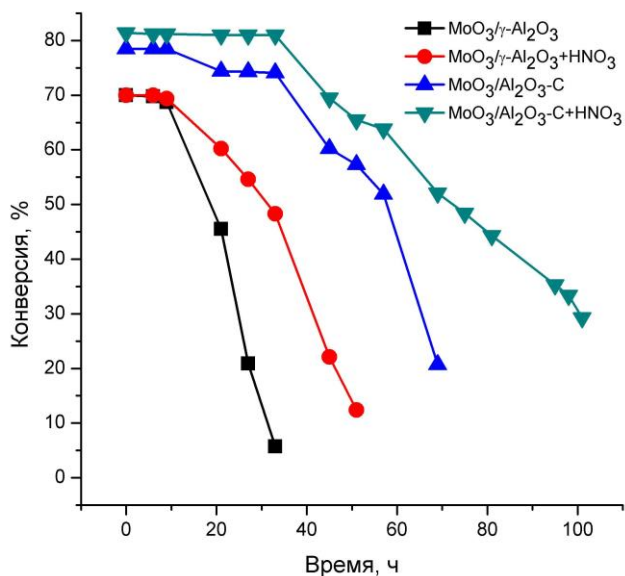


Рисунок 17 – Результаты ресурсных испытаний исследуемых катализаторов.

Конверсия этилена на катализаторе MoO₃/γ-Al₂O₃+HNO₃ после 9 ч работы падает с 70 до 68,7 %, после 21 ч – до 45,5 % и после 33 ч – до 12,7 %. Конверсия этилена 78,5 % на катализаторе MoO₃/Al₂O₃-C остаётся стабильной после 9 ч работы, затем наблюдается падение и после 69 ч работы конверсия этилена составляет 20,7 %. При проведении ресурсных испытаний катализатора MoO₃/Al₂O₃-C+HNO₃ установлено, что стабильная конверсия этилена 81 % наблюдается при работе катализатора в течение 33 ч. Затем

наблюдается падение конверсии этилена до 29,3 % после 101 ч.

Высокодисперсная фаза MoO₃, которая образуется на поверхности катализатора MoO₃/γ-Al₂O₃ в результате взаимодействия нанесённого компонента с поверхностью носителя, обуславливает высокую кислотность поверхности, что приводит к значительному выходу побочных продуктов реакции олигомеризации и низкому времени жизни в условия реакции метатезиса. Образование фазы Al₂(MoO₄)₃ на поверхности катализатора MoO₃/γ-Al₂O₃+HNO₃ под воздействием HNO₃ не оказывает негативного влияния на конверсию реагентов, но приводит к увеличению выхода продуктов изомеризации и снижению выхода пропилена. Вследствие меньшей кислотности катализатора MoO₃/γ-Al₂O₃+HNO₃ по сравнению с MoO₃/γ-Al₂O₃ выход продуктов олигомеризации ниже, а время жизни в условиях реакции выше.

Частичная блокировка кислотных центров γ-Al₂O₃ углеродсодержащим слоем (алюмоуглеродный носитель) приводит к формированию кристаллической фазы MoO₃ в процессе термоактивации, что сопровождается уменьшением силы кислотных центров, наблюдается увеличение конверсии реагентов и выхода пропилена, также снижается выход побочных продуктов, и увеличивается время жизни катализатора. При термоактивации катализатора MoO₃/Al₂O₃C+HNO₃ происходит формирование кристаллической фазы MoO₂, активность и селективность которой выше в процессе метатезиса, чем фазы MoO₃. Также наблюдается снижение концентрации и силы кислотных центров, что способствует снижению выхода побочных продуктов и увеличению времени жизни катализатора.

Исследование влияния процесса метатезиса на текстурные характеристики катализаторов $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, приготовленных при разных условиях

Методом термогравиметрического анализа от 25 до 550 °С в потоке аргона показано, что количество продуктов уплотнения, отлагающихся на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после проведения реакции в течение 24 ч, составляет 11,35 мас.%, на $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ – 9,04 мас.%, на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ – 8,73 мас.%, на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ – 7,46 мас.%. Таким образом, с увеличением концентрации кислотных центров наблюдается увеличение количества продуктов уплотнения, отлагающихся на поверхности исследованных катализаторов после проведения реакции в течение 24 ч.

Установлено, что в результате накопления продуктов уплотнения на поверхности образцов наблюдается уменьшение удельной поверхности образца $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 230 до 147 м²/г (на 36,0 %), удельной поверхности образца $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ – с 228 до 167 м²/г (на 26,0 %). При этом объём пор размером 2-4 нм для катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается значительно, чем катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$.

Удельная поверхность образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ уменьшается в результате накопления продуктов уплотнения с 375 до 260 м²/г (на 30,6 %), а удельная поверхность образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ уменьшается с 278 до 193 м²/г (на 30,7 %). Стоит отметить, что объём пор размером 1,7-3 нм катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ после реакции изменяется меньше, чем катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, что связано с меньшим отложением продуктов реакции на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Результаты исследования образцов методом РЭМ и зондового микроанализа после проведения реакции в течение 24 ч показывают, что на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдаются частицы нанесённого компонента, что, вероятно, связано с образованием продуктов уплотнения. Подтверждением данного факта является накопление значительного количества продуктов уплотнения (11,35 мас.%), снижение удельной поверхности (36 %отн) и снижение конверсии этилена с 70 до 42 %. На поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$ после проведения реакции в течение 24 ч наблюдаются частицы нанесённого компонента размером около 2,5 мкм.

По данным РЭМ и зондового элементного микроанализа показано, что на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ под действием реакционной среды наблюдается формирование участков, покрытых агломератами нанесённого компонента размером не менее 20 мкм, а на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$ наблюдаются частицы нанесённого компонента размером не более 2 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что формирование кислородсодержащих кислотных групп на поверхности

алюмоуглеродного носителя под действием азотной кислоты приводит к стабилизации частиц активного компонента на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$. Предложена ключевая роль фазы оксикарбида молибдена, обеспечивающая стабилизацию частиц активного компонента на поверхности $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}+\text{HNO}_3$.

Выводы

1. На основании физико-химического изучения морфологии, элементного и фазового состава, кислотных свойств поверхности установлены особенности взаимодействия оксида молибдена с поверхностью алюмоуглеродного носителя, а также выявлена связь между структурой, фазовым составом, распределением активного компонента и каталитическими свойствами Мо-содержащих катализаторов, нанесенных на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен.

2. Установлено, что обработка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ носителя азотной кислотой приводит к частичному удалению углеродсодержащего слоя с поверхности носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (до 14,3 мас.%) и образованию новых кислотных центров за счет освобождения поверхности Al_2O_3 и формирования кислородсодержащих групп на поверхности углеродного слоя.

3. Установлена роль добавки азотной кислоты на стадии пропитки образцов алюмооксидных носителей водным раствором парамолибдата аммония. Показано, что снижение концентрации кислотных центров на поверхности образца катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{HNO}_3$, приготовленного при $\text{pH}=2$, по сравнению с $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлено образованием фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и увеличением средних размеров кристаллитов фазы MoO_3 .

4. Показано, что характер протекающих превращений прекурсора – парамолибдата аммония – при термообработке образцов катализаторов, приготовленных на основе алюмоуглеродного сорбента без добавления и в присутствии HNO_3 , отличается. Установлено, что использование HNO_3 на стадии пропитки алюмоуглеродного носителя раствором ПМА приводит к стабилизации активного компонента в виде высокодисперсных частиц с размерами ОКР от 1,5 до 4,0 нм при прокаливании до температуры 300 °С с последующим формированием фаз MoO_3 и MoO_2 при 550 °С (ОКР 16-20 нм).

5. Показано, что использование алюмоуглеродного сорбента в качестве носителя для приготовления молибденсодержащих катализаторов позволяет повысить выход пропилена до 77,4 % при конверсии этилена 84,6 % по сравнению с характеристиками катализаторов, полученных на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение каталитических свойств обусловлено формированием кристаллических частиц фаз MoO_3 и MoO_2 на внешней поверхности катализатора.

6. Установлено, что выход жидких продуктов реакции и количество продуктов

уплотнения, накапливающихся на поверхности катализаторов, линейно возрастают с увеличением концентрации кислотных центров на поверхности нанесенных Мо-содержащих катализаторов.

Использованная литература

1. Thomazeau C., Martin V., Afanasiev P. Effect of support on the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the inert gas atmosphere // Applied Catalysis A: General. 2000. V. 199. P. 61-72.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. **Гордеев А.В.**, Жуков И.А., Гордеева О.С., Павлицкий Н.А., Мерк А.А., Солтыс Е.В., Князев А.С. Влияние условий приготовления молибденсодержащих катализаторов метатезиса пропилена // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 12/2. – С. 15-21. – 0,38 / 0,19 п.л.

2. **Гордеев А.В.**, Князев А.С., Водянкина О.В. Метатезис транс-бутена-2 и этилена в пропилен на катализаторах на основе молибдена // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 30-36. – 0,47 / 0,24 п.л.

3. **Гордеев А.В.**, Водянкина О.В. Формирование активной поверхности $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора реакции метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 6. – С. 26-35. – 0,75 / 0,38 п.л.

4. **Гордеев А.В.**, Водянкина О.В. Влияние способа приготовления на свойства нанесённых Мо-содержащих катализаторов метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 463-470. – 0,63 / 0,32 п.л.

переводная версия:

Gordeev A.V., Vodyankina O.V. Influence of the preparation procedure on the properties of supported molybdenum catalysts for ethylene and trans-butene-2 metathesis to propylene// Petroleum chemistry. – 2014. – V. 54, № 6. – С. 452-458. – 0,62 / 0,31 п.л. – DOI: 10.1134/S0965544114060048

Публикации в других научных изданиях:

5. **Гордеев А.В.**, Гордеева О.С., Крейкер А.А., Павлицкий Н.А., Мерк А.А., Князев А.С. Влияние условий приготовления на активность молибденсодержащих катализаторов метатезиса пропилена // Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности»: тезисы докладов. – Томск, 2011. – С. 84-85. – 0,21 / 0,11 п.л.

6. **Гордеев А.В.**, Водянкина О.В. Исследование реакции метатезиса транс-бутена-2 и этилена в пропилен на катализаторах на основе оксида молибдена // XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук»: тезисы докладов. – Томск, 2014. – С. 325-327. – 0,17 / 0,09 п.л.