

Структурные особенности активного компонента V-Mo-Nb-O катализаторов селективного окисления лёгких углеводов

Кардаш¹ Татьяна Юрьевна

студентка

Новосибирский государственный университет,

Институт Катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, Россия

E-mail: kardashtat@mail.ru

Процессы селективного окисления легких углеводов являются привлекательным путём получения важных продуктов для химической промышленности: этилена, ацетонитрила и уксусной кислоты, из-за доступности и дешевизны исходного сырья.

Перспективными для низкотемпературного окисления этана являются трёхкомпонентные V-Mo-Nb оксидные катализаторы. В литературе недостаточно сведений об их составе, детальном строении и генезисе, что в значительной степени затрудняет воспроизводимое регулирование и стабилизацию каталитических свойств образцов. Данная работа посвящена установлению фазового состава этих катализаторов и изучению структурных характеристик активного компонента.

Оксидные катализаторы состава $V_{0,3}Mo_1Nb_xO_y$ ($x = 0,05 \div 0,37$) готовили смешением растворов парамолибдата и метаванадата аммония с оксалатом ниобия.

Фазовый состав полученных образцов исследован рентгенографически (D8 Bruker, CuK α – излучение) и методом дифференцирующего растворения (ДР).

Во всех образцах присутствует фаза со структурой типа Mo_5O_{14} . Методом ДР установлено, что в состав фазы со структурой Mo_5O_{14} помимо молибдена входят также ванадий и ниобий. При увеличении содержания ниобия в образце содержание этой фазы увеличивается, а при соотношении Mo/Me (Me=Nb+V) равном 0,6/0,4 (это соответствует соотношению пяти – и шести - валентных катионов в структуре Mo_5O_{14}) образуется только одна фаза со структурой типа Mo_5O_{14} .

В результате испытания данных образцов в реакции окислительного аммонолиза этана показано, что именно трёхкомпонентное соединение со структурой типа Mo_5O_{14} является каталитически активной фазой.

Параметры элементарной ячейки для всех соединений со структурой типа Mo_5O_{14} уточнены в рамках тетрагональной сингонии.

Для более подробного изучения структурных характеристик активной фазы уточнена структура смешанного оксида состава $(Mo_{0,62}Nb_{0,23}V_{0,15})_5O_{14}$ методом Ритвельда. Экспериментальные данные для уточнения структуры по полному профилю получены в Сибирском центре Синхротронного Излучения ИЯФ СО РАН. Для локализации ниобия, имеющего близкий атомный номер с молибденом, использован эффект аномального рассеивания вблизи и вдали от края поглощения ниобия. Расчёты проводились в программе FullProf. Установлено количество ванадия в катионных позициях и межатомные расстояния. Показано, что ниобий и молибден распределены в структуре статистически.

Таким образом, согласно полученным данным все три необходимых элемента входят в состав гомогенного твёрдого раствора на основе оксида молибдена со структурой типа Mo_5O_{14} , который является активным компонентом в реакции окислительного аммонолиза этана.

¹ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Плясовой Л. М. за помощь в подготовке тезисов