

Письма в редакцию

УДК 539.89+546.185:661.63+541.128.13

**В. В. Лесняк, В. В. Сафонова, Д. А. Стратийчук,
О. Ю. Болдырева** (г. Киев)

Получение дифосфатов MP_2O_7 ($M = Nb, Ta, Re, Mo, W$) в условиях высоких давлений и каталитическая активность систем $Pt(Pd)/MP_2O_7$ в реакции окисления водорода

Сообщается о получении в условиях термобарической обработки дифосфатов MP_2O_7 ($M = W, Mo, Nb, Ta, Re$) как исходных матриц для каталитических водородно-окисляющих систем $Pt(Pd)/MP_2O_7$.

***Ключевые слова:** дифосфаты, высокое давление, окисление водорода, катализаторы.*

Тугоплавкие соединения, в частности β -SiC, Si_3N_4 и hBN, в последние годы широко используются в качестве носителей различных активных фаз при разработке промышленных катализаторов окислительно-восстановительных процессов [1–3].

Представляет интерес использование в качестве носителей катализаторов тугоплавких многокомпонентных оксидов и, в частности, фосфатов переходных металлов, которые, как показано в [4], проявляют достаточно высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода CO. Ранее в [5, 6] авторами было показано, что термическое разложение соединений-прекурсоров при высоких давлениях позволяет получать оксидные вольфрамовые (молибденовые) бронзы. В настоящем сообщении представлены результаты изучения каталитической активности дифосфатов MP_2O_7 ($M = Nb, Ta, Re, Mo, W$), полученных при термобарической обработке прекурсоров: полиоксаметаллатов $Cat_3[PM_{12}O_{40}]$ ($Cat = L_4N, L = Me, n-Pr$ и $n-Bu; M = Mo, W$), органо-металлического соединения $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OBu)_3]_3[OC_6H_4CH_2CN)W(CO)_5]_3$ [7] и продуктов взаимодействия в стехиометрическом соотношении – $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$, $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ и $(n-Bu_4N)_2[Re_2Cl_8]$ с H_3PO_4 .

Термобарическую обработку прекурсоров проводили в присутствии небольшого (до 2 % (по массе)) количества NH_4I в аппарате высокого давления типа “тороид-20” в интервале квазигидростатических давлений 2–5,5 ГПа при

температурах 773–1073 К. Время обработки варьировали от 10 мин до 1 ч. Для предотвращения контакта исходных компонентов с материалом нагревателя использовали вольфрамовые капсулы. Согласно данным рентгенофазового анализа, разложение прекурсоров приводит к формированию кристаллизующихся в кубической сингонии (Пр. гр. $Pa\bar{3}$) дифосфатов MP_2O_7 ($M = Nb, Ta, Re, Mo, W$), значение параметра кубической решетки a для которых составляет 8,07 Å (TaP_2O_7), 7,92 Å (MoP_2O_7), 8,02 Å (NbP_2O_7), 7,91 Å (ReP_2O_7), 7,93 Å (WP_2O_7). Измерение удельной поверхности $S_{уд}$ методом тепловой десорбции аргона показало, что для всех образцов $S_{уд}$ находится в пределах 0,8–1,4 м²/г.

Образцы катализаторов Pt(Pd)/ MP_2O_7 готовили пропиткой раствором H_2PtCl_6 или $PdCl_2$ соответствующих дифосфатов из расчета 0,5 % (по массе) Pt(Pd) в образце. Полученные образцы высушивали при 393 К (1 ч) и восстанавливали водородом (10 % (по объему) H_2 в Ar) в течение 1 ч при 673 К. Для сравнения таким же способом был приготовлен традиционный Pt(Pd) катализатор на инертном носителе $\alpha-Al_2O_3$ с малой ($S_{уд} = 3,6$ м²/г) удельной поверхностью и содержанием Pt(Pd) равным 0,5 % (по массе). Для катализаторов 0,5Pt(Pd)/ MP_2O_7 $S_{уд}$ находится в пределах 2,8–3,4 м²/г, для образцов 0,5Pt(Pd)/ Al_2O_3 $S_{уд}$ составляет 3,6 м²/г.

Каталитическую активность образцов исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях, содержащих, в % (по объему), $1H_2 + 20O_2 + 79Ar$ (скорость потока составляла 0,1 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г). Компоненты реакции (H_2, O_2) анализировали хроматографическим методом (хроматограф ЛХМ-8МД) [8]. Характеристикой каталитической активности образцов служила температура достижения определенной степени превращения H_2 (T_x, x – степень превращения H_2) (таблица). Дифосфаты MP_2O_7 ($M = Nb, Ta, Re, Mo$) малоактивны в реакции окисления H_2 , $T_{30\%}$ достигается при температурах более 700 К (см. таблицу). Наибольшую активность среди изученных соединений регистрировали для WP_2O_7 ($T_{30\%} = 658$ К), наименьшая характерна для TaP_2O_7 ($T_{30\%} = 742$ К). В порядке убывания активности дифосфаты можно расположить в следующий ряд: $WP_2O_7 > NbP_2O_7 \approx MoP_2O_7 > ReP_2O_7 > TaP_2O_7$.

Температура (T_x, K) достижения определенной степени превращения H_2 на катализаторах MP_2O_7 и системах Pt(Pd)/ MP_2O_7 ($M = W, Mo, Nb, Ta, Re$)

| Катализатор | $T_{30\%}$ | Катализатор | $T_{60\%}$ | $T_{100\%}$ | Катализатор | $T_{60\%}$ | $T_{100\%}$ |
|-------------|------------|----------------|------------|-------------|----------------|------------|-------------|
| WP_2O_7 | 658 | Pd/ WP_2O_7 | 312 | 333 | Pd/ NbP_2O_7 | 324 | 353 |
| MoP_2O_7 | 706 | Pt/ WP_2O_7 | 303 | 323 | Pt/ NbP_2O_7 | 319 | 342 |
| NbP_2O_7 | 704 | Pd/ MoP_2O_7 | 343 | 353 | Pd/ TaP_2O_7 | 337 | 367 |
| TaP_2O_7 | 742 | Pt/ MoP_2O_7 | 323 | 335 | Pt/ TaP_2O_7 | 330 | 355 |
| ReP_2O_7 | 712 | Pd/ ReP_2O_7 | 335 | 360 | Pd/ Al_2O_3 | 372 | 393 |
| | | Pt/ ReP_2O_7 | 336 | 363 | Pt/ Al_2O_3 | 346 | 378 |

Согласно данным, приведенным в таблице, каталитическая активность полученных систем превышает активность традиционных катализаторов Pt(Pd)/ Al_2O_3 и существенно выше активности дифосфатов MP_2O_7 , не содержащих нанесенного металла. Температура протекания реакции для систем 0,5Pt(Pd)/ MP_2O_7 смещена в область более низких температур на ~ 30–60 К по

сравнению с $0,5\text{Pt(Pd)/Al}_2\text{O}_3$. На катализаторах $\text{Pt(Pd)/MP}_2\text{O}_7$ полное превращение водорода происходит в температурном интервале 320–355 К. Для традиционных нанесенных катализаторов $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ $T_{100\%}$ равна 393 и 378 К соответственно.

Таким образом, в условиях высоких давлений и температур из соединений прекурсоров получены дифосфаты MP_2O_7 ($M = \text{W, Mo, Nb, Ta, Re}$), использованные для приготовления нанесенных систем $\text{Pt(Pd)/MP}_2\text{O}_7$. Активность данных систем в реакции каталитического окисления водорода превышает активность традиционных катализаторов $\text{Pt(Pd)/}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Повiдомляється про отримання в умовах термобаричної обробки дифосфатів MP_2O_7 ($M = \text{W, Mo, Nb, Ta, Re}$) як вихідних матриць для каталітичних воднеокислюючих систем $\text{Pt(Pd)/MP}_2\text{O}_7$.

Ключові слова: дифосфати, високий тиск, окиснення водню, катализатори.

The MP_2O_7 ($M = \text{W, Mo, Nb, Ta, Re}$) diphosphates have been synthesized under thermobaric conditions as initial matrices for the $\text{Pt(Pd)/MP}_2\text{O}_7$ hydrogen–oxygen catalytic systems..

Keywords: diphosphates, high pressure, oxidation of hydrogen, catalysts.

1. Postole G., Gervasini A., Caldararu M., et al. Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts? // Appl. Catal. A: Gen. – 2007. – **325**, N 2. – P. 227–236.
2. Ledoux M. J., Crouzet C., Pham-Huu C. et al. High-yield butane to maleic anhydride direct oxidation on vanadyl pyrophosphate supported on heat-conductive materials: $\beta\text{-SiC}$, Si_3N_4 , and BN // J. Catal. – 2003. – **203**, N 2. – P. 495–508.
3. Lin L., Li Z., Zheng Y., Wei K. Synthesis and application in the CO oxidation conversion reaction of hexagonal boron nitride with high surface area // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – **92**, N 6. – P. 1347–1349.
4. Lesnyak V. V., Slobodyanik N. S., Yatsimirsky V. K., Boldyreva N. A. Catalytic activity of tungsten phosphate (IV), (V), (VI) at carbon monoxide oxidation // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – **130**. – P. 3807–3812.
5. Stratiichuk D. A. Production of molybdenum oxide bronzes under high pressures // J. Superhard Mater. – 2010. – **32**, N 5. – P. 365–366.
6. Lesnyak V. V., Stratiichuk D. A. The production of nanoparticles of tungsten oxide bronzes at high pressures // J. Superhard Mater. – 2011. – **33**, N 4. – P. 283–284.
7. Diaz C., Valenzuela M. L., Bravo D. et al. Solid-state synthesis of embedded single-crystal metal oxide and phosphate nanoparticles and *in situ* crystallization // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – **362**, N 1. – P. 21–32.
8. Yatsimirskii V. K., Lesnyak V. V., Gut I. N., Boldyreva O. Yu. Catalytic activity of WO_3 and MoO_3 with Pt and Pd additives in oxidation of hydrogen // Theor. Exp. Chem. – 2005. – **41**, N 5. – P. 3291–332.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Киевский национальный ун-т
им. Тараса Шевченко

Поступило 28.12.11