

А.П. Покуца, П. Гранж

**СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ГЕТЕРОГЕННЫХ НИТРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АММОНОЛИЗЕ ПРОПАНА**

Лимонно-кислотным и соль-гель методами синтезированы и охарактеризованы новые металлофосфооксинитридные катализаторы окислительного аммонолиза пропана. Изучена кинетика аммонолиза пропана на приготовленных катализаторах. Установлено, что образцы, содержащие в своей рецептуре катионы Fe, Co, La и V, являются наиболее перспективными гетерогенными катализаторами данного процесса. Согласно предложенному механизму, активирование аммиака проходит через стадию его адсорбции на поверхности катализатора с последующим превращением адсорбированного NH_3 в активные азотсодержащие частицы.

В настоящее время объем продукции, получаемой в химической индустрии с использованием катализаторов, превышает 10 млн т/год и исчисляется триллионами долларов США [1]. Наряду с гомогенными, находят самое широкое применение и гетерогенные катализаторы [1, 2]. Практически весь акрилонитрил (АКН), мономер для производства маслостойких синтетических резин, получают окислительным аммонолизом пропена в процессе Сохайо [3]. По данному методу газообразную смесь олефина с кислородом и аммиаком пропускают над нагретым до 450–550 °С висмутфосфомолибдатным оксидным катализатором. (В рецептуру последнего могут входить также и другие элементы — Al, Si, Sn, Sb, V, Ti, W [3, 4]). Данным способом получают более 4 млн т/год АКН, что является одним из наиболее высоких показателей в химической промышленности.

Несмотря на высокий, как для промышленного процесса, выход целевого продукта (40–60 %), в начале 70-х годов прошлого столетия были инициированы интенсивные поиски условий, при которых можно было бы проводить прямой окислительный аммонолиз пропана [5–7]. К преимуществам данной замены относят высокое содержание алкана в природном газе, более низкую цену, а также высокую стабильность, что особенно важно при хранении и транспортировке сырья. Оба процесса являются экзотермическими и протекают в несколько сопряженных стадий [8]. Таким образом, на технологические параметры процесса замена олефина на алкан практически не влияет, поэтому использование пропана вместо пропена представляется перспективным [6, 7].

На сегодняшний день на некоторых ванадийсодержащих катализаторах удалось достичь 50 % конверсии C_3H_8 и 70 % селективности по АКН [9], что, однако, все еще не отвечает требованиям, выдвигаемым к современным технологиям. Противоречие процесса заключается в том, что для проте-

кания реакции окислительной дегидратации пропана нужна более высокая температура, чем для последующего превращения пропена в конечный продукт. Отмеченный антагонизм и является ответственным за посредственный уровень селективности. Решение данной проблемы может быть достигнуто разработкой новых катализаторов, способных либо быстро превращать образовавшийся алкен в АКН, либо позволяющих работать при более низких температурах, либо обеспечивающих прямую (минуя стадию образования пропена) трансформацию пропана в акрилонитрил [8].

Цель настоящей работы — синтез, анализ и последующее каталитическое тестирование новых перспективных нитридных катализаторов аммонолиза пропана. Предварительная обработка аммиаком катализатора (нитридирование), позволяет уменьшить индукционный период и увеличить общую селективность процесса. К тому же, внедрение азота в структуру катализатора является эффективным способом модифицирования кислотно-основных свойств последнего. Применение таких катализаторов описано для процессов конденсации [10], дегидратации [11], а также изомеризации, дегидрирования и алкилирования [12].

В качестве прекурсоров были исследованы фосфооксиды Mn, Co, Fe, V и La. Данное решение основывалось на значительных отличиях их редокс-потенциалов ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}=2.01$ В, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}=1.83$ В, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.77$ В, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}=1.00$ В, $\text{La}^{3+}/\text{La}^{4+}=1.40$ В) [13], что позволяет влиять на протекание окислительно-восстановительных реакций по механизму Марс-ван-Кревелена [14]. С другой стороны, содержание кислотных центров на поверхности катализатора также можно регулировать соотношением указанных ионов.

Металлофосфооксидные прекурсоры нитридных катализаторов готовили по лимонно-кислотному (ЛК) [15] и соль-гель (СГ) [16, 17] методам. Последний был нами модифицирован в том пла-

© А.П. Покуца, П. Гранж, 2008

не, что для предотвращения преципитации в процессе формирования геля реакцию проводили, тщательно контролируя pH раствора медленным прикапыванием оксида пропилен при 0 °С в присутствии небольшого избытка азотной кислоты.

Нитрирование (введение частиц азота в состав прекурсора) описано в работе [18]. Общее содержания азота в катализаторе определяли по методу Грекова [19].

Удельную площадь поверхности (BETS) прекурсоров и нитридных катализаторов измеряли на установке Micromeritics Flow Sorb II 2300. Навески образцов дегазировали при 160 °С в течение 5 ч при остаточном давлении 0.002 мм Hg, а затем определяли площадь поверхности по объему абсорбированного N₂ при температуре жидкого азота.

Метод термо-программированной десорбции аммиака (TPD-MS) использовался как для определения термической стабильности нитрированных катализаторов, так и их общей кислотности. Измерения проводили при пропускании 50 мл·мин⁻¹ NH₃ через U-образную кварцевую трубку с образцом. Процесс десорбции изучали при повышении температуры (10 °С·мин⁻¹) от комнатной до 500—600 °С. Газы десорбции анализировали на масс-спектрометре Pfeiffer Vacuum ThermoStar, оснащенный пустотелой капиллярной колонкой.

Рентгено-дифракционный анализ образцов (XRD) проводили на порошковом дифрактометре Siemens D-5000, используя CuK_α-излучение при 40 кВ/30 мА (λ = 1.5406 Å) в области 2θ от 10° до 80° с шагом 0.05°.

Количество хемосорбированного NH₃ определяли на установке Micromeritics ASAP 2000. Навески образцов дегазировали при 200 °С и 0.002 мм Hg в течение 10 ч. Эта же установка позволяла определять общую кислотность образцов.

Термогравиметрический анализ (TG-DTA) образцов проводился на приборе Setaram TG DTA 92 в интервале 25—800 °С.

Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (XPS) выполнялась на спектрометре SSI X-Probe (SSI-100/206 Fison), оснащенный монохроматическим микрофокусным Al-источником рентгеновского излучения, 30°-й приемной линзой, гемисферическим анализатором и позиционно-чувствительным детектором. Детальная инструкция к XPS-анализу приведена в работе [20].

V⁴⁺-содержащие прекурсоры синтезировали из VOCl₂. Хлорид ванадила готовили растворением 40 г V₂O₅ в 500 мл 37 % HCl при интенсивном перемешивании при 100 °С в колбе с обратным холодильником. Завершение реакции восстановления

V⁵⁺ в V⁴⁺ обычно происходило в течение 30 мин.

Окислительный аммонолиз пропана на гетерогенных катализаторах проводили в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Для уменьшения влияния диффузионных явлений на кинетику процесса катализаторы перед опытами мололи и просеивали через сито (отбиралась фракция с размером зерен 0.1—0.2 мм). Реакцию проводили при температурах 400—600 °С с температурным шагом 50 °С. Анализ органических продуктов аммонолиза осуществляли газо-хроматографически на хроматографе Packard 5890 Series II, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и колонкой Altech (60 м×0.32 мм) с нанесенной фазой RSL 160. Неорганические компоненты реакционной смеси анализировали детектором по теплопроводности, установленном на том же приборе.

Экспериментальные данные, касающиеся характеристик приготовленных гетерогенных прекурсоров и катализаторов, приведены в табл. 1–3 и на рис. 1–3. Во всех образцах суммарное соотношение ионов металлов к фосфору было постоянным и равным 0.9—1.0.

Одним из основных параметров, влияющим на активность катализаторов, принято считать удельную площадь поверхности S_{уд}. На ее значение в прекурсорах и их нитридных производных влияла природа катионов металлов, соотношение ионов в об-

Т а б л и ц а 1

Влияние элементного состава прекурсоров, температуры их прокаливания (t_{пр}) и метода приготовления на BETS

Соотношение ионов Mn ²⁺ /La ³⁺ /Co ²⁺ /Fe ³⁺	t _{пр} , °С	BETS, м ² ·г ⁻¹	
		ЛК	СГ
1/0/0/0	300	77	243
1/0/0/0	400	40	—
0/1/0/0	300	244	304
0/1/0/0	500	124	—
1/1/0/0	300	139	253
0/0/1/0	300	129	230
0/0/0/1	300	29	—
0/0/1/1	300	40	—
0/1/1/1	300	95	—
0/1/1/1	500	61	—
1/0/1/0	400	48	—
1/1/1/0	300	83	—
2/1/0/0	300	—	318
0/1/0/1	400	—	389
0/4/0/1	300	—	383
0/2/0/1	300	—	387

Т а б л и ц а 2

Удельные кислотность ($AC_{уд}$) (количество хемосорбированного NH_3), площадь поверхности ($S_{уд}$) и общее количество азота ($N_{общ}$) в образцах прекурсоров и нитрированных катализаторов*, приготовленных по ЛК- (прекурсоры прокаливали при 400 °С) и СГ-методам

Соотношение Fe/La/V	$AC_{уд}$, ммоль $NH_3 \cdot г^{-1}$		$S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$		$N_{общ}$
	Прекурсор	Катализатор	Прекурсор	Катализатор	
ЛК-метод					
0.3/1/0	230.2	139.5	117.2	76.4	0.84
0.5/1/0	346.8	227.3	129.0	88.0	1.80
1.1/1/0	215.0	72.2	93.0	55.3	1.50
2.2/1/0	213.3	98.3	65.8	37.0	1.10
4.3/1/0	197.0	41.6	51.0	19.3	1.25
1/0/0	307.8	18.0	32.0	11.7	2.00
1/1/2	26.8	21.0	1.1	1.30	1.05
1/1/0.5	282.5	186.3	107.4	54.4	1.02
1/1/0.3	296.3	121.3	95.8	65.3	2.03
1/1/2**	392.4	51.5	1.0	1.6	5.90
1/1/0.5**	355.1	122.1	100.0	50.0	4.70
1/1/0.3**	448.4	162.3	104.8	55.0	3.00
СГ-метод					
1/1/1.1	409.3	167.6	294.5	115.9	0.6
1/1/2.2	334.2	184.5	264.7	173.3	0.75
1/1/4.4	481.2	458.3	265.3	144.8	0.85

* Условия нитрирования: продувка образцов аммиаком в течение 5 ч при 550 °С; ** прекурсоры прокаливали при 300 °С.

разцах, метод приготовления и температура прокаливания (табл. 1–3). При одинаковых условиях приготовления и элементном составе образцы, полученные по СГ-методу, всегда обладали более высо-

кой (в 1.5–3 раза) удельной площадью поверхности по сравнению с полученными по ЛК-методу (табл. 1,2). Наименьшей $S_{уд}$ характеризовались образцы с максимальным относительным содержанием ионов железа (III). Еще более уменьшалась поверхность как прекурсоров, так и катализаторов, приготовленных по ЛК-методу, содержащих $\geq 50\%$ ионов ванадия. В то же время влияние на данный параметр ионов Mn^{2+} и Co^{2+} в составе мультикомпонентных прекурсоров было выражено не столь отчетливо.

В прекурсорах, приготовленных по СГ-методу (табл. 1,2), $S_{уд}$ практически не зависела от элементного состава образцов вследствие внедрения ионов в пространственную полимерную сетку, образованную звеньями M–O–M.

Следующей важной характеристикой, определяющей перспективность использования катализатора в аммонолизе пропана, наряду с $S_{уд}$ являлась удельная кислотность $AC_{уд}$. Данный параметр, как следует из табл. 2, в отличие от $S_{уд}$, чувствителен к элементному составу и соотношению катионов в образцах, приготовленных как по ЛК-, так и по СГ-методу. С $AC_{уд}$ хорошо коррелирует такой важный параметр, определяющий активность нитрированного катализатора, как содержание в нем общего азота, $N_{общ}$. За редкими исключениями (опыты 7, 12, 13 (табл. 2)) $N_{общ}$ возрастает с ростом $AC_{уд}$ прекурсоров. Величина $N_{общ}$ также обратно пропорциональна температуре, при которой происходило прокаливание прекурсоров. Объяснением обнаруженной закономерности служит то, что поверхность прекурсоров, прокаленных при более низкой темпе-

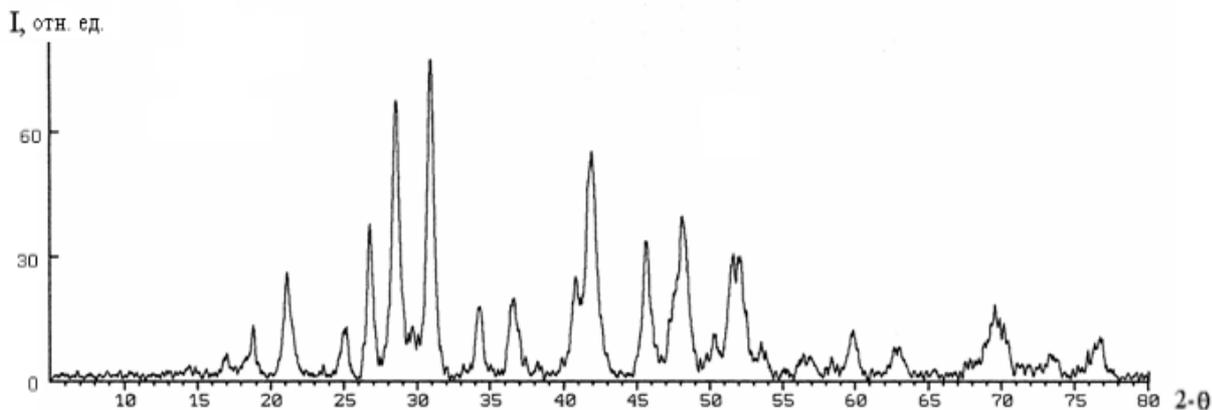


Рис. 1. Спектр XRD La—P-оксида, прокаленного при 500 °С (I — отвечает фазе $LaPO_4$).

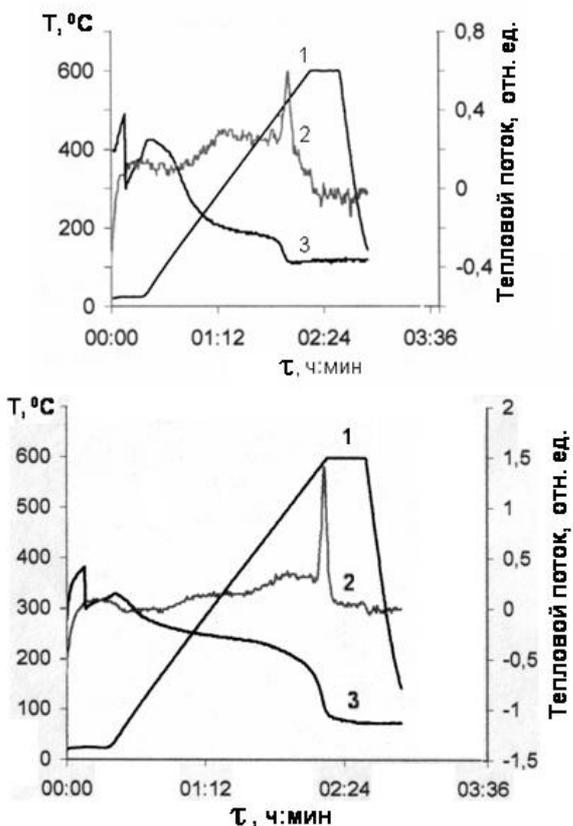


Рис. 2. ТГ—ДТА-анализ La-P- (а) и Fe-La-P-оксида (б) (температура прокаливания образцов 400 °С): 1 — температура; 2 — тепловой поток; 3 — потеря массы.

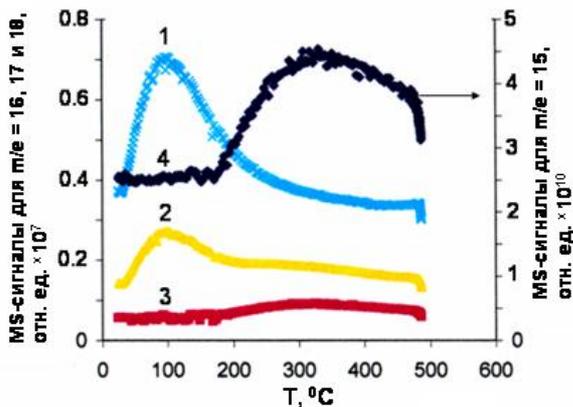


Рис. 3. TPD—MS-анализ Fe-La-P-оксинитридного катализатора: 1 — H₂O; 2 — NH₃; 3 — -NH₂; 4 — =NH-частицы. Скорость подъема температуры 10 °С·мин⁻¹.

ратуре, содержит больше центров для хемосорбции аммиака. Исходя из данных, полученных с помощью TPD-MS (рис. 3), можно утверждать, что уже к началу процесса аммонолиза (400 °С) поверхность катализатора практически свободна от ад-

сорбированной воды и аммиака, а содержит лишь -NH₂- и =NH-частицы. Это заключение согласуется с результатами работы [21].

Прокаливание и нитрирование прекурсоров приводит не только к инкорпорации различных форм азота в матрицу образца, но и к изменению процентного соотношения элементов на их поверхности. Базируясь на данных метода рентгеновского фотоэлектронного рассеяния (XPS) (табл. 3), для всех прекурсоров после прокаливании молярное относительное содержание La³⁺ по сравнению с непрокаленными образцами увеличивается. Это означает, что на протяжении термической обработки в среде воздуха ионы лантана мигрируют из массы образца к его поверхности. Подобная тенденция обнаружена также и для фосфора в образцах прекурсоров, с относительным содержанием ванадия ≥ 0.5. В нитрированных катализаторах, в отличие от соответствующих прекурсоров, поверхностная концентрация фосфора проходит через максимум при относительном содержании ванадия приблизительно 0.5.

Приготовленные металлофосфооксидные прекурсоры и металлофосфо-оксинитридные катализаторы подвергались рентгено-дифракционному анализу (XRD). Было установлено, что все испытанные образцы, прокаленные на воздухе при ≤ 400 °С, имели аморфную структуру. Следует отметить, что скорость кристаллизации образцов зависела от реакционной атмосферы. В процессе нитрирования (550 °С, атмосфера NH₃) кристаллизация контактов не наблюдалась вплоть до содержания лантана (III) в них ≥ 50 % моль. В то же время в атмосфере, содержащей кислород, кристаллизация заканчивалась до 500 °С (рис. 2, а, б). (Присутствие в образцах, помимо лантана, ионов других металлов повышало этот порог на 50 °С). Следовательно, аммиак препятствует образованию и росту кристаллов, в то время как кислород провоцирует данный процесс. Объяснить обнаруженный факт можно тем, что в восстановительной атмосфере все рвущиеся M-P-O-связи немедленно атакуются NH₃ с образованием воды и внедрением -NH₂ или =NH частиц в образовавшийся катион-радикал. В окислительной атмосфере бирадикал кислорода, присоединяясь к катион-радикалу, способствует формированию компактной пространственно-организованной кристаллической структуры оксида.

Основываясь на приведенных выше экспериментальных данных по S_{уд}, AC_{уд} и N_{общ} синтезированных катализаторов, а также на их интенсивной окраске, что, согласно [22], должно благо-

Т а б л и ц а 3

Результаты XPS-анализа некоторых синтезированных металлофосфооксидов и их нитрированных производных *

R_p Fe/La/V/P	Содержание элементов в образцах согласно XPS-анализу, %										
	Перед нитрированием					После нитрирования					
	Fe	La	V	P	R_3	Fe	La	V	P	$N_{\text{общ}}/N_{\text{XPS}}$	R_3
1/1/0/2	4.74	11.17	0	10.14	1/2.4/0/2.2	3.97	5.16	0	14.70	1.50/3.97	1/1.3/0/3.7
1/1/0.5/2.5	2.96	7.35	1.66	10.68	1/2.5/0.6/3.6	2.22	3.88	1.23	13.3	4.70/8.18	1/1.7/0.6/6.0
1/1/2/4	0.24	0.46	0.72	3.10	1/2.0/3.0/13.0	0.42	0.77	1.02	4.59	5.90/15.18	1/1.8/2.4/10.9
1/1/1/10	0.45	1.13	2.97	15.00	1/2.5/6.6//33	0.44	1.07	3.10	14.23	0.85/0.90	1/2.4/7.0/32

* Условия синтеза катализаторов: прокаливание прекурсоров при 300 °C/20 ч; нитрирование прекурсоров при 550 °C/5 ч; R_p и R_3 — соответственно рассчитанное и экспериментальное (согласно XPS-анализу) соотношение атомов элементов.

Т а б л и ц а 4

Конверсия пропана (C , %), селективность по АКН ($S_{\text{АКН}}$, %), ацетонитрилу ($S_{\text{АЦН}}$, %), пропилену ($S_{\text{пропен}}$, %) и углекислому газу (S_{CO_+} , %) при аммонолизе пропана на нитрированных катализаторах (соотношение $O_2/NH_3/C_3H_8/N_2 = 1/1/1/4$)

Параметр	T , °C	Соотношение элементов в образцах прекурсоров до прокаливания						
		Fe/La/P 1/1/2	Fe/La/P 1/2/3	Fe/La/P 2/1/3	Mn/Co/La/P 1/1/2/3	Mn/Al/P 1/4/5	Fe/La/V/P 1/1/0.5/2.5	^{a,b} Fe/La/P 1/1/2
C , %	500	8.2	19.4	5.9	7.8	3.6	16.1	8.0
	550	20.7	22.3	13.7	22.3	10.4	19.6	28.4
	600	45.8	42.5	41.2	33.6	35.3	28.2 ^b	81.5
$S_{\text{АКН}}$, %	500	24.4	17.6	25.0	40.0	Следы	24.5	Следы
	550	22.6	23.8	31.5	28.4	Следы	31.6	12.1
	600	28.1	26.3	29.5	20.0	8.7	29.1 ^b	10.2
$S_{\text{АЦН}}$, %	500	Следы	0	Следы	58.8	Следы	Следы	Следы
	550	Следы	Следы	Следы	24.0	Следы	Следы	Следы
	600	≤0.5	≤0.1	≤0.1	10.5	≤0.1	≤0.1 ^b	≤0.1
$S_{\text{пропен}}$, %	500	2.0	1.1	2.4	Следы	Следы	18.4	26.4
	550	4.5	2.8	6.3	6.9	13.0	17.5	8.6
	600	21.0	19.4	18.8	19.8	32.3	14.5 ^b	5.2
S_{CO_+} , %	500	≤0.1	41.6	Следы	≤0.1	Следы	9.4	≤0.1
	550	33.1	36.5	≤0.1	6.4	Следы	28.0	90.0
	600	5.8	9.9	4.2	8.2	≤0.1	49.3 ^b	92.0

^a Искусственная смесь: 20 % O_2 + 80 % He; ^b $T = 575$ °C; ^v соотношение $O_2/NH_3/C_3H_8/N_2 = 2/1/1/3$.

приятствовать максимальной каталитической активности, для тестирования в реакции аммонолиза пропана мы выбрали фосфооксинитридные мультикомпонентные катализаторы, содержащие катионы Mn, Fe, Co La и V.

Основные параметры, иллюстрирующие закономерности протекания данного процесса (селек-

тивность и конверсия), приведены в табл. 4 и рис. 4. Как следует из этих данных, конверсия C_3H_8 и селективность по АКН меняются в зависимости от используемого катализатора и температуры процесса. Наивысшую селективность и активность проявили трехкомпонентные нитрированные катализаторы, содержащие Fe, La и V. Наиболее актив-

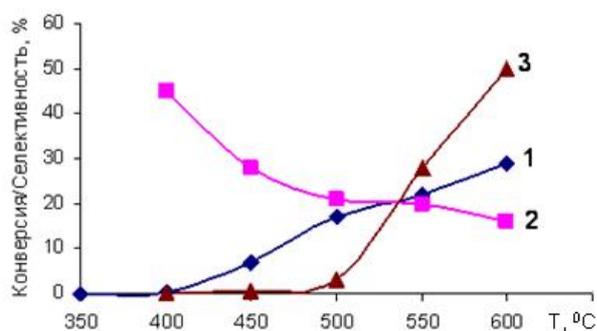


Рис. 4. Зависимость конверсии C_3H_8 (1), селективности по АКН (2) и CO_x (3) от температуры процесса аммонолиза для Fe–La–P-оксинитрида ($Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5$, газ-окислитель — искусственная смесь 20 % O_2 в He).

ные и селективные катализаторы характеризовались посредственными значениями $AC_{уд}$ и относительно высокими $S_{уд}$. Выходу целевого АКН также способствовала большая плотность покрытия поверхности катализатора азотсодержащими частицами (высокие значения $N_{общ}$). Для катализаторов, содержащих указанные катионы, образование ацетонитрила (АЦН) (продукт термодеструкции акрилонитрила) не было зафиксировано до температуры 600 °C. В связи с этим увеличение выхода CO_x при практически полном отсутствии акрилонитрила в газах реакции при повышении темпе-

ратуры процесса можно объяснить образованием оксидов углерода непосредственно из первичных промежуточных частиц [X] или за счет быстрого распада АКН при высоких температурах.

На бинарных катализаторах, состоящих из ионов Fe+La и, особенно, Mn+La, выходы целевого АКН были заметно ниже, чем на трехкомпонентных, состоящих из Mn+Co+La или Fe+La+V. Данное отличие наиболее отчетливо проявлялось при относительно низких температурах проведения процесса (табл. 4). На конверсию и селективность влияет также соотношение катионов в катализаторе. Например, уменьшая в два раза соотношение Fe/La, можно увеличить конверсию углеводорода в 2.5—3 раза при почти неизменной селективности (табл. 4).

Все нитрированные катализаторы имели аморфную структуру, однако в процессе аммонолиза те из них, которые содержали La^{3+} , начинали кристаллизоваться приблизительно при 550 °C. Для тройных Fe–La–V-оксинитридных катализаторов (рис. 5) XRD-анализ показал присутствие четырех различных кристаллических фаз — $LaPO_4$ (1), $FePO_4$ (2), V_2N (3) и $La_8V_2O_{17}$ (4). Интенсивность сигналов, приписанных указанным фазам, зависит от температуры, при которой катализаторы были экспонированы реакционной смесью (например, образцы AP40 и AP41 при 500 и 575 °C соответственно).

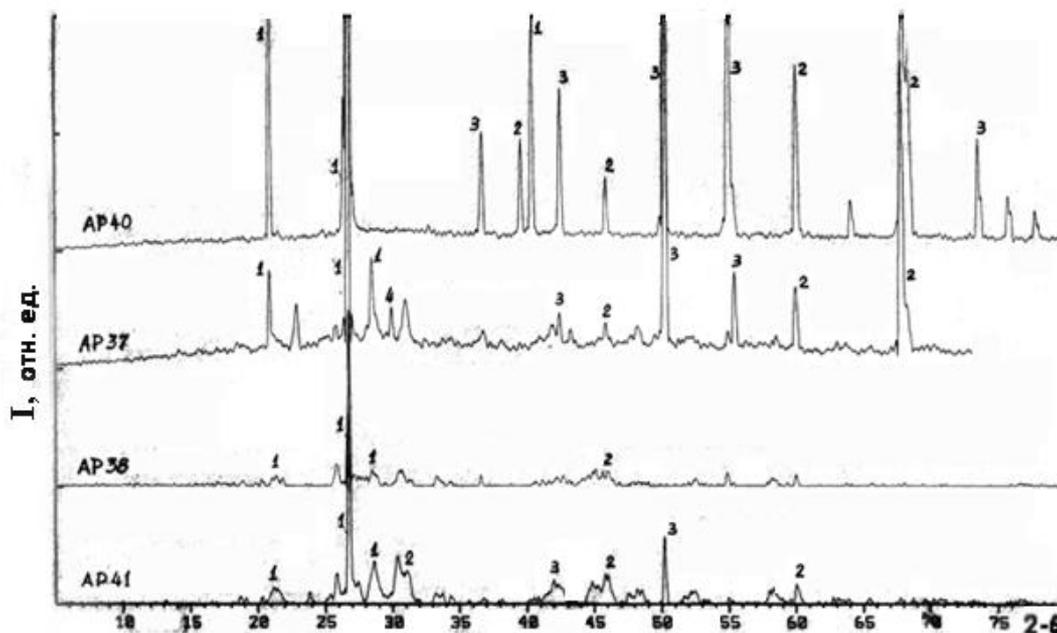


Рис. 5. Спектры XRD образцов оксинитридных катализаторов после аммонолиза: 1 — $LaPO_4$; 2 — $FePO_4$; 3 — V_2N ; 4 — $La_8V_2O_{17}$. Газ-окислитель — 20 % O_2 в He; AP41 — $Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5$ (575 °C, прекурсор прокален при 400 °C); AP40 — $Fe/La/V/P = 1/1/0.5/2.5$ (500 °C, прекурсор прокален при 400 °C); AP38 — $Fe/La/V/P = 1/1/2/4$ (600 °C, прекурсор прокален при 300 °C); AP37 — $Fe/La/V/P = 1/1/2/4$ (600 °C, прекурсор прокален при 400 °C).

Уменьшение мольного соотношения Fe/La ведет к образованию значительно большего количества кристаллической фазы — образцы AP45 (Fe/La = 2/1) и AP44 (Fe/La = 0.5/1). Также изменение в составе окислительной смеси (замена O₂/N₂ на O₂/He) способствует быстрой кристаллизации катализаторов в процессе аммонолиза (образцы AP44 и AP24).

При установлении механизма реакций, протекающих на поверхности нитридного катализатора в процессе аммонолиза, зафиксировано (рис. 6) небольшое смещение характеристической энергии связи N1s (от 398.9 эВ до аммонолиза и до 401.0 эВ после аммонолиза) в спектрах XPS. Такое смещение служит индикатором про-

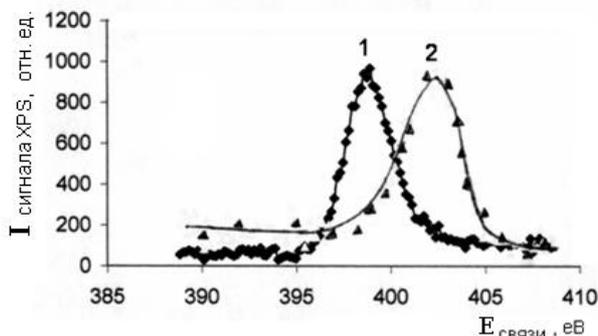
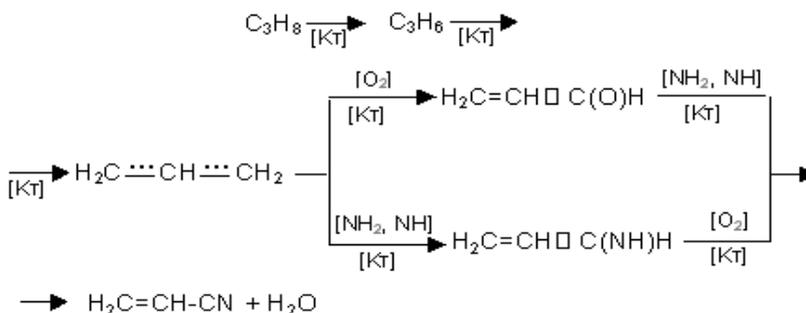


Рис. 6. Энергии связи N1s для Fe–La–V–P-оксинитридных катализаторов до (1) и после (2) аммонолиза.

текания процесса взаимозаменяемости N-содержащих частиц различной природы, находящихся на поверхности катализатора. Сопоставив обнаруженный факт с данными, полученными с помощью метода TPD-MS (рис. 3), мы пришли к выводу, что наблюдаемое смещение в энергии N1s-пигов объясняется существованием на поверхности катализатора трех сортов азотсодержащих частиц — адсорбированных NH₃, а также структурных –NH₂ и =NH, относительное содержание которых зависит от температуры.

Таким образом, ключевые стадии аммонолиза на синтезированных катализаторах, согласно полученным опытным данным, в целом совпадают с предложенными в [22] и могут быть описаны приведенной далее схемой.

В заключение отметим, что синтезированные мультикомпонентные оксинитриды на основе V, Fe, Co, La являются перспективными катализаторами процесса аммонолиза пропана в акрилонитрил; активный катализатор должен обладать



достаточно большой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} \geq 50 \text{ м}^2/\text{г}$), содержать как кислотные (удельная кислотность 100—200 ммоль NH₃/г), так и основные (содержание азота 1—4 %) центры; температура прокалывания и нитрирования образцов опосредованно (через $S_{\text{уд}}$, $AC_{\text{уд}}$ и $N_{\text{общ}}$) влияет на каталитическую активность; в реакции аммонолиза принимают участие как свободные (NH₃), так и связанные (–NH₂, =NH) частицы.

Экспериментальная часть исследования была выполнена А. Покуцей под руководством профессора П. Гранжа в Католическом университете Нового Лувена (Бельгия) при поддержке стипендии научного отдела НАТО.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та проаналізовано нові металофосфооксинітриди на основі Mn, Fe, Co, La і V, перспективні для подальшого використання в якості катализаторів окислювального амонолізу легких насичених вуглеводнів. Вдосконалено методики отримання вказаних катализаторів по цитринно-кислотному та соль-гель методу. Синтезовані катализатори продемонстрували помітну активність та селективність у каталітичних тестах по парофазному окислювальному амонолізу пропану до акрилонітрилу. Встановлено основні характеристики катализатора, від яких залежить його активність та селективність. Запропоновано механізм активації аміаку на поверхні гетерогенного катализатора.

SUMMARY. New metal-phospho oxynitrides based on Mn, Fe, Co, La and V ions that are perspective for using as catalysts of light alkanes ammoxidation have been synthesized and analyzed. The improved citric-acid and sol-gel methods for obtaining of such sort of catalysts have been elaborated. Synthesized catalysts displayed the noticeable activity and selectivity in catalytic tests by vapour-phase oxidative ammonolysis of propane into acrylonitrile. The base characteristics by which catalyst activity and selectivity are depended have been established. The putative mechanism of ammonium activation on the surface of heterogeneous catalyst has been suggested.

1. Eissen M., Metzger J., Schmidt E., Schneidewind U. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* -2002. -**41**. -P. 414—436.

2. Grasselli R.K. // AAAS Ann. Meeting, San Francisco, January 4–9, 1980. -P. 135.
3. Veatch F., Callahan J., Idol J. et al. // Chem. Eng. Progr. -1960. -**56**. -P. 65–77.
4. Townsend P. // Appl. Polym. Symp. -1974. -**25**. -P. 311–323.
5. Kolchin I.K. // Russ. Chem. Rev. -1974. -**43**, № 6. -P. 475–487.
6. Grasselli J.D., Burrington J.D. // Adv. Catal. -1981. -**30**. -P. 133–163.
7. Cassidy T.J., Polastro M., Trifiro F. // J. Catal. -1997. -**172**. -P. 55–67.
8. Centi G., Perathoner V., Trifiro F. // Appl. Catal. A: General. -1997. -**157**. -P. 143–172.
9. Asakura K., Nakatani K., Kubota T. et al. // J. Catal. -2000. -**194**. -P. 309–317.
10. Massinon A., Odrizola J., Bastians P. et al. // Appl. Catal. -1996. -**A137**. -P. 9–18.
11. Massinon V., Geuguen E., Conanes R. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. -1996. -**A101**. -P. 77–89.
12. Hattori H. // Stud. Surf. Sci. Catal. / Ed. M. Guisnet. -Amsterdam: Elsevier, 1993. -Vol. 78. -P. 35–49.
13. Sheldon R.A. Aspects of Homogeneous Catalysis / Ed. R. Ugo, D. Reidel. -Dordrecht: Publishing Company, 1981. -Vol. 4.
14. Grasselli R.K., Burrington J.D. // Adv. Catal. -1981. -**30**. -P. 133–163.
15. Fripiat N., Cellier C., Grange P. // J. Catal. -2000. -**190**. -P. 406–418.
16. Peltier V., Conanes R., Marchand R. // Mater. Sci. Eng. -1997. -**B47**. -P. 1–15.
17. Swaddle T.W. Inorganic Chemistry. -London: Acad. Press, 1997.
18. Oyama S.T., Schlatter J.C., Metcalfe J.E. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. -1988. -**27**. -P. 1639–1653.
19. Guyader J., Grekov F., Marchand R. et al. // Rev. Chim. Miner. -1978. -**15**. -P. 431–446.
20. Wiame H., Bois L., L'Haridon P. et al. // Solid State Ionic. -1997. -**101–103**. -P. 755–768.
21. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. -Oxford: Clarendon Press, 1984.
22. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. -М.: Химия, 1979.

Отделение физикохимии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Львов
Католический университет Нового Лувена, Бельгия

Поступила 11.04.2007

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, М.В. Чайкина

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ АПАТИТОВ

Проанализированы спектры импеданса и адмиттанса механически активированных мультикомпонентных материалов состава франколита, на основании полученных результатов рассчитаны частотные зависимости комплексных величин диэлектрической проницаемости и электрического модуля. Установлено, что время дипольной релаксации ниже величины $1.57 \cdot 10^{-7}$ с. Моделированием диаграмм Найквиста получены значения, соответствующие проводимости на постоянном токе и проводимости межзеренных границ. Показано, что при хранении механически активированных смесей происходит изменение их состава и структуры, в частности, агрегация наночастиц.

Изоморфные разновидности апатита, общую формулу которого можно представить в виде $Me_{10}(RO_4)_6X_2$, играют важную роль в жизни человека. В органической природе широко распространен гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являющийся минеральной частью костной ткани человека и животных. Синтетический гидроксилapatит широко используется в травматологии и ортопедии в качестве материала для биокерамики и покрытий имплантатов для более быстрой их интеграции с костной тканью [1, 2]. Главным источником

промышленного получения фосфора являются природные осадочные руды, представленные, в частности, франколитом $Ca_{10-x-y}Na_xMg_z(PO_4)_{6-z}(CO_3)_z(F, OH)_{0.4}F_2$, значительная роль в генезисе которого отводится морским организмам [3]. Состав этого минерала стал объектом наших исследований как модель механо-химических процессов синтеза сложного соединения в многокомпонентной системе.

Преимуществом механохимического синтеза, по сравнению с традиционными методами — растворным и керамическим, является возможность бы-

© Ю.С. Дзязько, М.В. Чайкина, 2008