

## Структура системы Te–Mo–O и ее каталитические свойства в реакциях окисления низших олефинов

Е.В. Федевич

*Львовский государственный аграрный университет,  
ул. В. Великого, г. Дубляны, Жовковский р-н, Львовская обл., 80381, Украина*

Одними из наиболее эффективных катализаторов неполного  $\alpha$ -окисления низших олефинов являются контакты на основе системы Te–Mo–O, которая стала объектом разносторонних исследований. Изучен ее фазовый состав как в инертной среде, так и в присутствии восстановителей. На основании анализа этих сведений сделан вывод, что в окислительной либо слабовосстановительной среде активным компонентом Te–Mo–O-катализаторов в реакциях неполного окисления олефинов является химическое соединение  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. В условиях катализа под восстановительным действием реакционной среды оно превращается в более стабильную фазу –  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, проявляющую наиболее высокую каталитическую активность.

Наиболее эффективными для окисления изобутилена в метакролеин являются Fe–Te–Mo–O-катализаторы [1–4], рекомендованные для практического использования [5]. Поскольку их каталитические свойства определяются в основном содержанием оксидов теллура и молибдена [3, 6], в работах [7–11] детально исследовали зависимость каталитических свойств системы Te–Mo–O от ее состава, а также влияние реакционной среды на структуру и свойства исследуемых катализаторов. Позже каталитические свойства этой системы исследовали другие авторы [12–17]. Кроме того, система TeO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub> нашла применение в производстве стекол [18–20]. Поэтому она стала объектом тщательного изучения с точки зрения структуры и фазового состава [13, 17, 21–29].

Впоследствии возможности использования теллур-молибденсодержащих оксидных катализаторов значительно расширились [30–32], поэтому было целесообразно проанализировать имеющуюся информацию об их фазовом составе и структуре, а также сопоставить сведения, полученные разными авторами, с результатами проведенных нами исследований. В настоящей работе имеющиеся сведения об условиях образования и строения фаз в системе Te–Mo–O использованы для интерпретации полученных нами данных о структуре исследуемой системы и выявления активных компонентов в реакциях неполного окисления низших олефинов.

### Материал и методы исследования

Теллур-молибден-оксидные катализаторы готовили из водных растворов теллуровой и молибденовой кислот квалификации “х.ч.”. Смесь, перемешивая, упаривали на водяной бане и сушили на протяжении 4 ч с подъемом температуры до 200 °С. После этого массу нагревали до 430 °С, выдерживали 4 ч, измельчали, растирали, таблетировали и снова прокаливали в течение

4 ч при 430 °С. Таблетки измельчали до размера зерен 2–3 мм.

Удельную поверхность контактов находили хроматографически по тепловой десорбции азота [33]. Химический состав катализаторов определяли весовым методом [34], а фазовый состав – рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-1 (медное  $K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром). Степень восстановленности частично восстановленных катализаторов определяли по привесу реокислением образцов в токе воздуха при 400 °С на протяжении 8 ч. Точность определения составила  $\pm 3\%$  отн.

После термической обработки катализаторов в токе воздуха либо восстановительной смеси определенного состава до достижения стационарного состояния изучали их каталитические свойства в импульсном режиме в дифференциальном микрореакторе с виброоживленным слоем катализатора [35] на установке, описанной в работе [11]. Реактором служила трубка из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6 мм.

В реактор загружали 0,4–1,0 г катализатора, разбавленного зернами кварцевого стекла размером 1–2 мм, до общего объема 1 см<sup>3</sup>. Температуру в слое катализатора измеряли термопарой с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Объем дозы импульсов рабочей силы (РС) либо восстановительной смеси (ВС), подаваемой в реактор, – 8 см<sup>3</sup>. Форма импульса на выходе из реактора была близкой к прямоугольной. Воспроизводимость результатов определения каталитических свойств на двух образцах катализаторов составила  $\pm 5\%$  отн. Продукты реакции анализировали на хроматографе Цвет-100 по методике [7]. Мерой каталитической активности служила скорость расходования углеводорода на единице поверхности катализатора.

Состав и физико-химические свойства полностью окисленных Te–Mo–O-катализаторов после 8-часовой выдержки в токе воздуха при 420–430 °С представлены в табл. 1. Для испытания их каталитических свойств

Таблица 1. Характеристика Те–Мо–О-катализаторов в окисленном состоянии (продолжительность термообработки катализаторов 8 ч)

Катализатор	Мольная доля, %		Температура термообработки, °С	Цвет	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав [38]
	Те	Мо				
К <sub>1</sub>	–	100	420	Светло-серый	5,0	MoO <sub>3</sub>
К <sub>2</sub>	2	98	420–430	То же	3,8	MoO <sub>3</sub>
К <sub>3</sub>	5	95	420–430	“ “	3,2	MoO <sub>3</sub>
К <sub>4</sub>	8	92	420–430	“ “	3,9	MoO <sub>3</sub>
К <sub>5</sub>	10	90	420–430	Серый	3,4	MoO <sub>3</sub> + X-фаза (очень мало)
К <sub>6</sub>	20	80	420–430	Темно-серый	3,7	MoO <sub>3</sub> + X-фаза (больше, чем в К <sub>5</sub> )
К <sub>7</sub>	30	70	420–430	То же	1,9	MoO <sub>3</sub> + X-фаза (больше, чем в К <sub>6</sub> )
К <sub>7</sub> *	30	70	400	Серый	3,2	То же, но интенсивность X-фазы меньше, чем в К <sub>7</sub>
К <sub>7</sub> **	30	70	350	Желто-серый	5,6	То же, но интенсивность X-фазы меньше, чем в К <sub>7</sub> *
К <sub>8</sub>	50	50	420	Желтый	0,8	MoO <sub>3</sub> + X-фаза (характерные отражения <i>d/n</i> : 3,78; 3,32; 2,91; 2,89; 2,32). Интенсивность отражений меньше, чем в К <sub>7</sub>
К <sub>9</sub>	70	30	420	То же	1,8	TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный) + MoO <sub>3</sub> (очень мало)
К <sub>10</sub>	90	10	420	“ “	2,7	TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный)
К <sub>11</sub>	100	–	420	“ “	4,7	TeO <sub>3</sub> (рентгеноаморфный)
К <sub>11</sub> *	100	–	600	Белый	–	TeO <sub>2</sub>

К<sub>7</sub>\* – температура обработки 400 °С.

К<sub>7</sub>\*\* – продолжительность термообработки 4 ч при 350 °С.

К<sub>11</sub>\* – температура обработки 600 °С.

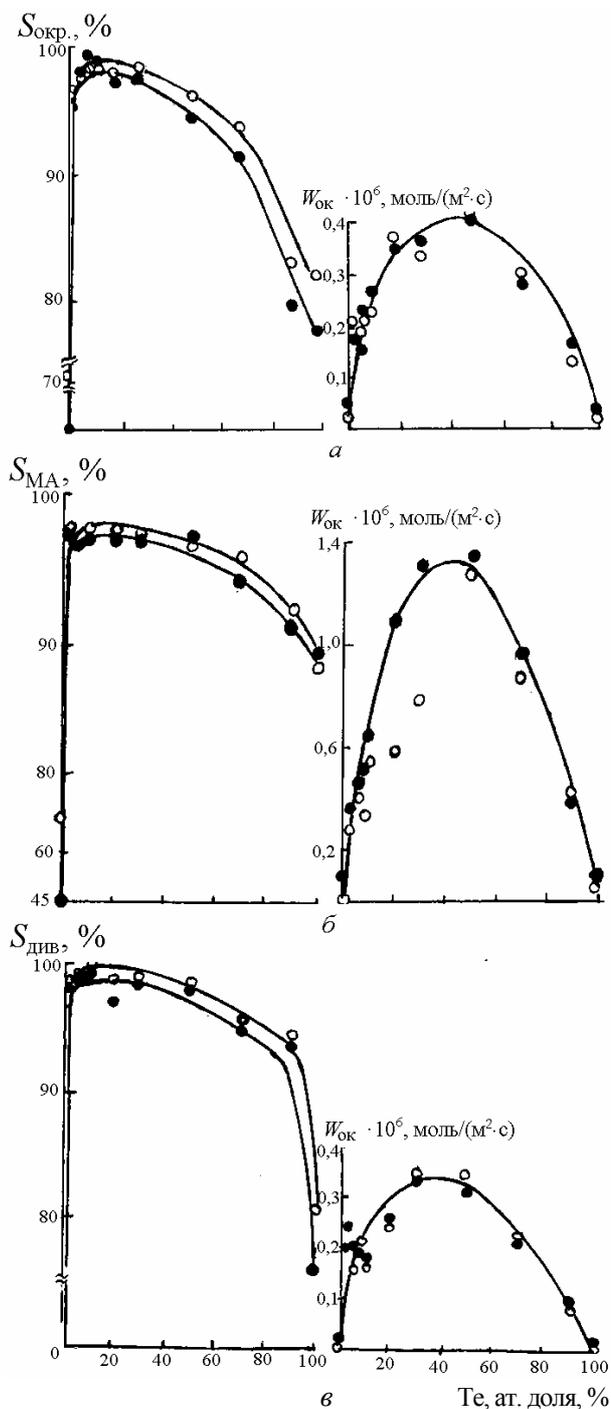
навеску катализатора помещали в микрореактор, нагревали в токе воздуха до заданной температуры и выдерживали на протяжении 1 ч. Затем реактор включали в поток газа-носителя и после достижения стабильного состава последнего на выходе из реактора вводили импульс РС, содержащей 2–3 % олефина, 10–15 % кислорода и 82–88 % гелия. После анализа продуктов катализатор снова в течение 20 мин продували воздухом, после чего реактор включали в поток газа-носителя и пропускали последующую дозу РС либо ВС, содержащей 2–3 % олефина в гелии. Таким образом, перед каждым пуском импульса РС либо ВС поддерживалась полностью окисленное состояние поверхности контакта.

Катализаторы испытывали при одинаковой конверсии олефина, что достигалось изменением загрузки катализатора в реактор. Степень конверсии пропена и бутена-1 поддерживали на уровне 15–20 %, а изобутилена – от 25 до 35 %. Пропилен оказался менее реакционноспособным, поэтому его окисляли при более высокой температуре (340 °С), чем изобутилен и бутен-1 (300 °С). Основными продуктами окисления пропилена и изобутилена являются акролеин (метак-

ролеин) и СО<sub>2</sub>; заметное количество СО образуется лишь на МоО<sub>3</sub>. Бутен-1 на исследуемых катализаторах подвергается окислительному дегидрированию в дивинил. На контактах, содержащих атомную долю молибдена 50–100 %, окисление сопровождается изомеризацией бутена-1 в бутен-2.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Полученные данные о каталитических свойствах индивидуальных оксидов и смешанных Те–Мо–О-катализаторов в полностью окисленном состоянии представлены на рис. 1. Оксид молибдена (МоО<sub>3</sub>) проявил низкую активность и избирательность в реакциях неполного окисления низших олефинов. Введение в его состав даже небольших количеств оксида теллура резко повысило активность и избирательность контакта при окислении пропилена, изобутилена и бутена-1. Эти данные согласуются с выводами других исследователей [12, 17]. Активность катализаторов возросла с увеличением атомной доли теллура до 30 % и начала заметно уменьшаться при ее содержании более 50 %. Индивидуальный оксид теллура проявил очень низкую активность и довольно высокую избирательность об-

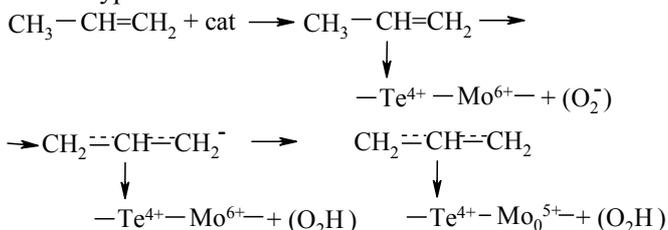


**Рис. 1.** Влияние состава Те–Мо–О-катализаторов на их активность ( $W_{\text{уд}}$ ) и избирательность ( $S$ ) в реакциях окисления низших олефинов (● – при подаче РС, ○ – при подаче ВС): а – окисление пропилена ( $t_p = 340$  °С; состав РС, об. доля, %:  $C_3H_6 - 2,9$ ;  $O_2 - 10,4$ ; He – 86,7; состав ВС, об. доля, %:  $C_3H_6 - 2,5$ ; He – 97,5); б – окисление изобутилена ( $t_p = 300$  °С; состав РС, об. доля, %:  $i-C_4H_8 - 1,9$ ;  $O_2 - 10,6$ ; He – 87,5; состав ВС, об. доля, %:  $i-C_4H_8 - 2,5$ ; He – 97,5); в – окисление бутена-1 ( $t_p = 300$  °С; состав РС, об. доля, %:  $C_4H_8 - 2,8$ ;  $O_2 - 12,2$ ; He – 85,0; состав ВС, об. доля, %:  $C_4H_8 - 3,0$ ; He – 97,0). Тут и на рис. 4:  $W_{\text{уд}}$  – удельная скорость окисления олефина;  $S_{\text{АКР}}$ ,  $S_{\text{МА}}$ ,  $S_{\text{ДИВ}}$  – избирательность акролеина, метакролеина и дивинила соответственно

разования продуктов неполного окисления (хотя и ниже, чем смешанные Те–Мо–О-катализаторы). По реакционной способности в реакции окисления исследуемые олефины располагаются в такой последовательности:  $i-C_4H_8 > \text{бутен-1} > \text{пропилен}$ .

Сопоставление данных о скоростях и направлении реакций окисления олефинов в импульсах РС и ВС позволяет предположить, что реокисление поверхности катализатора не является лимитирующей стадией, так как тогда трудно объяснить большую разницу в реакционной способности пропилена и бутенов (рис. 1). Лимитирующей не может быть и стадия активации поверхностного кислорода, ибо в таком случае скорости восстановления поверхности контакта различными олефинами должны быть близкими, что на опыте не наблюдается.

Авторы работы [12] увеличение активности  $MoO_3$  при введении ионов  $Te^{6+}$  связали с уменьшением прочности связи Мо–О. Однако с этой точки зрения трудно объяснить резкое изменение направления процесса окисления олефинов при введении в  $MoO_3$  оксида теллура (рис. 1). Известно, что наличие реакционноспособного кислорода с определенной энергией связи является необходимым, но недостаточным условием селективного окисления олефинов. Определяющую роль играют форма и прочность связи олефина, адсорбированного поверхностью катализатора [36, 37]. Введение в  $MoO_3$  ионов теллура, по-видимому, обеспечивает диссоциативную адсорбцию молекулы олефина и протекание процесса по аллильному механизму [17]. Анализ имеющихся данных позволил авторам [17] сделать вывод, что центрами адсорбции олефина являются ионы теллура:



После лимитирующей стадии,  $\pi$ -аллильной адсорбции олефина с удалением водорода, следует удаление атомов кислорода с октаэдра молибдена, чему благоприятствует введение ионов теллура, уменьшающих силу валентной связи Мо–О. Поэтому не удивительно, что авторы работы [12] изменение каталитических свойств  $MoO_3$  при введении теллура связывали с уменьшением энергии связи кислорода, принимающего участие в окислении. Однако главная причина малой активности  $MoO_3$  – его неспособность активировать олефин [17, 37].

Индивидуальный оксид молибдена после обработки (8 ч) при 430 °С в токе воздуха содержал  $MoO_3$  [38], что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 2). Оксид теллура после аналогичной обработки состоял из рентгеноаморфного  $TeO_3$  желтого цвета, а при прогреве на воздухе при 600 °С превраща-

Таблица 2. Дебаеграммы оксидов молибдена, теллура и смешанных Te-Mo-O-катализаторов в окисленном состоянии

MoO <sub>3</sub>		TeO <sub>3</sub>		TeO <sub>2</sub>		α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> [13]		Te, ат. доля 20 %		Te, ат. доля 30 %		Te, ат. доля 50 %	
d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>
6,90	100	4,50	46	4,00	100	7,86	7	6,90	60 ⊖	6,90	25 ⊖	6,90	7 ⊖
3,76	100	4,10	30	3,37	100	7,51	8	5,78	2 ⊗	5,78	4 ⊗	5,78	5 ⊗
3,44	100	3,82	70	3,09	15	5,79	16	4,50	7 ⊗	4,50	12 ⊗	4,50	15 ⊗
3,24	100	3,62	15	2,96	100	4,49	27	4,00	10 O	4,20	3 ⊗	4,20	4 ⊗
3,01	10	3,45	100	2,39	50	4,23	16	3,76	100 ⊗⊖	4,00	15 O	4,12	3 ⊗
2,68	10	3,03	30	2,06	5	4,13	7	3,60	8 ⊗	3,76	100 ⊗⊖	3,90	6 ⊗
2,64	40	2,91	70	1,89	60	3,90	18	3,44	80 ⊖	3,60	10 ⊗	3,76	70 ⊗⊖
2,51	15	2,57	15	1,86	100	3,78	100	3,38	5 O	3,44	40 ⊖	3,60	9 ⊗
2,29	100	2,42	25	1,69	15	3,60	18	3,32	25 ⊗	3,38	6 O	3,44	8 ⊖
2,26	20	2,34	40	1,65	50	3,56	7	3,25	100 ⊖	3,32	90 ⊗	3,32	60 ⊗
1,97	20	1,87	15	1,51	15	3,32	82	3,02	10 ⊖⊗	3,25	90 ⊖	3,25	30 ⊖
1,95	20			1,48	15	3,04	38	2,90	15 ⊗	3,02	6 ⊗⊖	3,02	9 ⊗⊖
1,84	20			1,46	15	3,00	22	2,68	8 ⊖⊗	2,90	20 ⊗	2,90	20 ⊗
1,73	13					2,96	19	2,64	15 ⊖	2,68	5 ⊗⊖	2,68	5 ⊗⊖
1,65	13					2,91	47	2,51	10 ⊖⊗	2,64	10 ⊖	2,64	4 ⊖
1,62	10					2,89	38	2,34	4 ⊗	2,51	8 ⊗⊖	2,51	8 ⊗⊖
1,59	12					2,69	20	2,29	20 ⊖	2,34	5 ⊗	2,34	9 ⊗
1,56	25					2,52	16	2,26	5 ⊖	2,29	5 ⊖	2,30	5 ⊗⊖
1,43	11					2,35	8	2,12	4 ⊗	2,12	5 ⊗	2,12	6 ⊗
						2,33	22	2,07	5 ⊗	2,07	5 ⊗	2,07	7 ⊗
						2,24	7	1,97	9 ⊖⊗	1,97	5 ⊖⊗	1,97	4 ⊖⊗
						2,13	24	1,95	6 ⊖	1,95	8 ⊖	1,95	4 ⊖
						2,07	22	1,84	10 ⊖	1,84	4 ⊖		
						1,99	8	1,73	3 ⊖⊗				

Примечание. Здесь и в табл. 4: ⊖ – MoO<sub>3</sub>, + – TeO<sub>3</sub>, O – TeO<sub>2</sub>, ⊗ – α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>.

лся в  $\text{TeO}_2$  белого цвета [38]. При введении в  $\text{MoO}_3$  атомной доли теллура до 8 % никаких изменений в дебаеграммах не наблюдали, но уже в катализаторе, содержащем атомную долю теллура 10 % и молибдена 90 %, появлялись отражения новой фазы, не характерные для оксидов ни первого, ни второго [38]. Максимальная интенсивность отражений этой фазы, согласно результатам рентгенофазового анализа, соответствовала составу, содержащему атомную долю теллура 50 %. Мы предположили, что неизвестная фаза является химическим соединением оксидов теллура и молибдена.

Однако полученные нами данные не позволяют определить состав обнаруженной фазы. Это соединение желтого цвета, как видно из табл. 1, формируется уже при 350 °С, а повышение температуры прокаливания благоприятствует его образованию. Идентификацию фазового состава исследуемых катализаторов мы провели с использованием данных работ [13, 38] (табл. 2). Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, позволяет сделать ряд выводов о фазовом составе исследуемой системы в полностью окисленном состоянии.

Авторы работы [12] связали увеличение активности  $\text{MoO}_3$  при введении ионов теллура с образованием в системе твердого раствора. О возможности образования твердых растворов свидетельствует то, что при введении малых количеств теллура резко увеличивается проводимость  $n$ -типа  $\text{MoO}_3$ , что может быть следствием внедрения ионов теллура в решетку  $\text{MoO}_3$ , структура которой обеспечивает пространство для размещения дополнительных ионов. Однако поскольку прямыми доказательствами существования твердых растворов авторы [13] не располагали, они определили плотность, валентное состояние и размеры решетки. Прежде всего было установлено, что в системе  $\text{Te-Mo-O}$  ионы теллура находятся в состоянии  $\text{Te}^{4+}$  и их радиус (0,087 нм) слишком большой для замещения ионов  $\text{Mo}^{6+}$  ( $r = 0,06$  нм). Невозможным оказалось и замещение блоков  $\text{MoO}_3$  на 1,5  $\text{TeO}_2$ , поскольку в решетке  $\text{MoO}_3$  размещение катионов  $\text{Mo}^{6+}$  является октаэдрическим и расстояние между ионами составляет 0,058 нм, что недостаточно для размещения  $\text{Te}^{4+}$ , даже допуская более плотную упаковку шести атомов кислорода. Невозможным оказалось и внедрение ионов  $\text{Te}^{4+}$  в пустоты решетки  $\text{MoO}_3$  либо  $\text{TeO}_2$  в решетку  $\text{MoO}_3$ . Не обнаружено каких-либо изменений в параметрах решетки  $\text{MoO}_3$  при наличии в системе ионов теллура, поэтому авторы работы [13] исключают образование в системе  $\text{Te-Mo-O}$  твердых растворов, что существенно упрощает фазовую диаграмму. Оказалось, что в системе  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$  после прогрева на воздухе при 450–500 °С, как видно из фазовой диаграммы, представленной на рис. 2, образуется химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ , содержащее атомную долю теллура 66,7 % и молибдена 33,3 % [21]. Это соединение образует эвтектику с  $\text{MoO}_3$  ( $t_{\text{ин}} = 526$  °С), содержащую мольную долю  $\text{TeO}_2$  55,5 % и другую эвтектику с  $\text{TeO}_2$ , содержащую мольную долю  $\text{TeO}_2$  примерно 67,5 %.

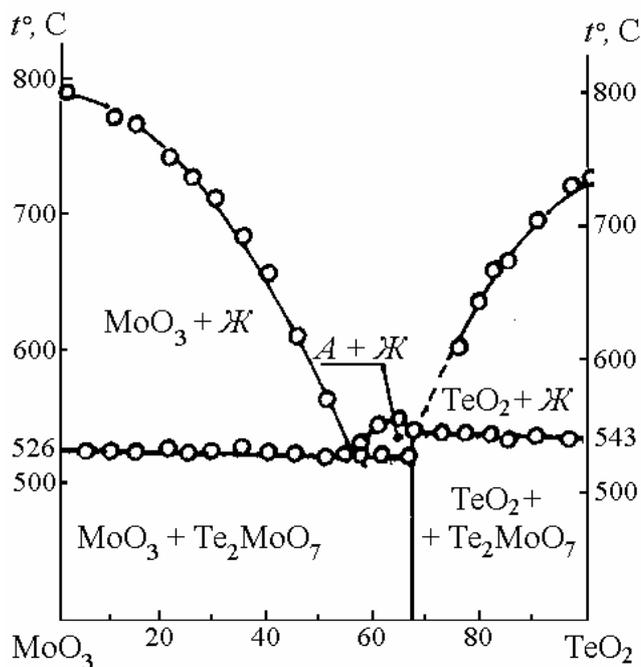


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия в системе  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$  по [27]: Ж – жидкость; А – химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$

Температура плавления этого химического соединения 551 °С. Как видно из рис. 2, температура плавления  $\text{MoO}_3$  резко уменьшается при добавлении  $\text{TeO}_2$ , а температура плавления  $\text{TeO}_2$  – при добавлении  $\text{MoO}_3$ . Охлаждение ниже температуры солидус приводит к образованию поликристаллической смеси  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  и оксида, находящегося в избытке, –  $\text{MoO}_3$  или  $\text{TeO}_2$ .

Параметры кристаллической решетки  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  определяли из монокристалла Weissenberg и прецизионных фотографий. Установлено, что взаимодействие между  $\text{TeO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  возможно лишь после прокаливания при 450–500 °С. Температура 300 °С недостаточна для взаимодействия между компонентами. Добавление  $\text{TeO}_2$  к  $\text{MoO}_3$  уменьшает интенсивность отражений  $\text{MoO}_3$  и вызывает полное их исчезновение при молярном соотношении  $\text{Te} : \text{Mo} = 2$ . При этом появляются новые отражения, не соответствующие ни одному из оксидов теллура и молибдена [21, 38]. Отражения этой фазы, представленные в табл. 2, практически совпадают с отражениями фазы  $\text{Te-Mo-O}$ , обнаруженной нами ранее [11]. Авторы [13] идентифицировали эту фазу, образующуюся в результате взаимодействия  $\text{TeO}_2$  с  $\text{MoO}_3$  при молярном соотношении 2:1 при 500 °С в течение 8 ч. Она имеет лимонно-желтый цвет, моноклинную решетку ( $P2_1/C$ ) с параметрами:  $a = 0,4255$  нм;  $b = 0,8603$  нм;  $c = 1,588$  нм;  $\beta = 95,6^\circ$ ;  $Z = 4$  [13, 28]. Теоретическая плотность  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  равна 5,31 г/см<sup>3</sup>, а определенная пикнометрически – 5,25 г/см<sup>3</sup>. После плавления этой фазы расплав при охлаждении образует темно-желтое (амфорное) стекло ( $\beta\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ) со значительно меньшей (5,07 г/см<sup>3</sup>) плотностью. Эта фаза характеризуется широкой дифракционной полосой с

$d/n = 0,333$  нм. Если образец приготовлен при температуре меньше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , он является кристаллическим и имеет цвет от серо-зеленого до желтого по мере увеличения содержания  $\text{TeO}_2$ . После дополнительного прогрева при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  аморфная стекловидная масса достигает регулярной структуры, чему сопутствуют изменение цвета и увеличение плотности до  $5,25\text{ г/см}^3$ , характерной для  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . Образование аморфного стекла обусловлено цепями либо сетями, которые около температуры ликвидус мешают регулярной ориентации атомов, а при достаточно быстром охлаждении такая стекловидная аморфная структура остается.

Об образовании химического соединения с атомным соотношением  $\text{Te/Mo} = 2$  свидетельствует и излом на зависимости плотности от содержания мольной доли  $\text{TeO}_2$  в области  $66\text{--}67\%$ , а также ИК-спектры [13]. Таким образом, на основании рентгеноструктурного анализа, спектроскопических и оптических наблюдений, определения плотности и химического состава был сделан вывод, что в воздухе до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  единственной тройной фазой в данной системе является обнаруженное в работах [7, 11] химическое соединение  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  со степенями окисления теллура и молибдена  $+4$  и  $+6$  соответственно, в котором цепные тетраэдральные элементы парателлурида связаны со значительно деформированным полиэдром оксомолибдена.

Согласно представленным на рис. 1 данным о каталитических свойствах системы  $\text{Te-Mo-O}$  в полностью окисленном состоянии, можно сделать вывод, что увеличение активности и избирательности в реакциях неполного окисления пропилена, изобутилена и окислительного дегидрирования бутена-1 связано с образованием  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . Это согласуется с результатами других работ [12, 17].

Дополнительного объяснения требует тот факт, что, согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 1), максимальную интенсивность отражений X-фазы ( $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ) наблюдали для образцов катализаторов, содержащих атомную долю теллура лишь  $30\text{--}50\%$ . При этом на дебаграммах обнаружены также отражения избыточной фазы –  $\text{MoO}_3$ . Для образования  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  необходимо наличие ионов  $\text{Te}^{4+}$ . Можно предположить, что избыток  $\text{MoO}_3$  благоприятствует восстановлению  $\text{Te}^{6+}$  до  $\text{Te}^{4+}$  уже при  $420\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$ , и поэтому необходим для образования химического соединения  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ . При отсутствии избытка  $\text{MoO}_3$  (табл. 1;  $K_9, K_{10}$ ) химическое соединение не образуется, а в системе содержится фаза оксида теллура –  $\text{TeO}_2$  желтого цвета.

Мнение о том, что  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  является активной фазой действующих катализаторов [12, 17–22], на наш взгляд, необоснованно и противоречит экспериментальным данным. В работе [8] исследованы каталитические свойства  $\text{Te-Mo-O}$ -катализатора с атомным соотношением  $\text{Te} : \text{Mo} = 2 : 3$ . Одну порцию катализатора, приготовленного по методике [7], активировали в

течение 10 ч при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  смесью с объемной долей  $\text{изо-C}_4\text{H}_8$  в воздухе  $9,1\%$ , другую подвергали аналогичной активации, используя вместо изобутилена пропилен. После этого определяли удельную поверхность катализаторов и их фазовый состав. Удельная поверхность обоих образцов была примерно одинаковой и составила  $0,3\text{--}0,4\text{ м}^2/\text{г}$ . Катализатор, обработанный пропиленсодержащей смесью, имел серый цвет с фиолетовым отливом, а изобутиленсодержащей – фиолетовый с сероватым оттенком. На дебаграмме второго образца не обнаружено отражений, характерных для известных оксидов молибдена и теллура, но появились отражения новой фазы, не совпадающие с отражениями  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$  (табл. 2), а также слабые отражения, соответствующие металлическому теллуру.

Можно предположить, что это новое химическое соединение содержит частично восстановленные ионы молибдена. В пользу такого предположения свидетельствует изменение цвета от серого до темно-фиолетового в процессе восстановления  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ . В работе [7] такая же фаза была обнаружена раньше. В катализаторе, активированном пропиленсодержащей смесью, содержание фазы предполагаемого химического соединения несколько меньше, однако обнаружено значительное количество  $\text{MoO}_3$ . Таким образом, можно предположить, что пропилен имеет более слабые восстановительные свойства, чем изобутилен, и поэтому содержание фазы химического соединения, образующегося в катализаторе под восстановительным действием пропиленсодержащей реакционной смеси, значительно меньше.

В табл. 3 представлены каталитические свойства исследуемых контактов, активированных пропилен- и изобутиленсодержащей смесью, при окислении пропилена и изобутилена. Состав рабочей смеси, содержащей объемную долю пропилена ( $\text{PC}_{C_3}$ ), %:  $\text{C}_3\text{H}_8 - 8,2$ ;  $\text{O}_2 - 16$ ;  $\text{He} - 75,8$ . Состав  $\text{PC}$ , содержащей объемную долю изобутилена ( $\text{PC}_{i-C_4}$ ), %:  $i\text{-C}_4\text{H}_8 - 9,05$ ;  $\text{O}_2 - 17,6$ ;  $\text{He} - 73,55$ . Порядок испытаний был следующим. Катализатор, активированный изобутиленсодержащей смесью, помещали в импульсный реактор и включали поток гелия. После вытеснения из системы воздуха реактор медленно нагревали до заданной температуры и пропускали последовательно несколько импульсов  $\text{PC}_{i-C_4}$ . Активность и выход продуктов окисления в этих импульсах оставались практически неизменными. Дальше на катализатор подавали импульсы  $\text{PC}_{C_3}$ . Аналогичные опыты проводили и на катализаторах, активированных пропиленсодержащей смесью, только в этом случае сначала определяли каталитические свойства контакта на  $\text{PC}_{C_3}$ , а затем на  $\text{PC}_{i-C_4}$ . В ряде случаев порядок выполнения опытов изменяли, но на результаты это существенного влияния не оказывало, т. е. нестационарно-химическое состояние поверхности оставалось неизменным [39].

Таблица 3. Окисление пропилена и изобутилена на Те–Мо–О-катализаторах (импульсный метод, Те : Мо = 2 : 3)

Катализатор	Состав импульса	$t$ , °C	$W_{\text{ок}} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup> ·с	$S^*$ , %
K <sub>i-c<sub>4</sub></sub>	PC <sub>i-c<sub>4</sub></sub>	370	5,82	92,4
Kc <sub>3</sub>	PC <sub>i-c<sub>4</sub></sub>	370	3,79	89,2
Kc <sub>3</sub>	PCc <sub>3</sub>	400	1,80	75,0
K <sub>i-c<sub>4</sub></sub>	PCc <sub>3</sub>	400	2,70	90,0

\* $S$  – избирательность образования акролеина при окислении пропилена и метакролеина при окислении изобутилена.

Из представленных в табл. 3 данных можно сделать такие выводы:

- активность катализатора, активированного изобутиленом, примерно в 1,5 раза больше, чем катализатора, активированного пропиленом;
- катализаторы, активированные изобутиленосодержащей смесью, более восстановлены и содержат больше фазы химического соединения со степенью окисления молибдена меньше шести, чем катализаторы, активированные пропиленосодержащей смесью.

Результаты этих опытов дают основание полагать, что активность исследованного катализатора под восстановительным воздействием реакционной среды несколько увеличивается, и, очевидно, активной фазой катализатора является обнаруженное в работе [7] химическое соединение, идентифицировать которое на основании полученных данных нам не удалось. Позже появились работы [22–25], в которых представлена информация о фазовом составе в системе Те–Мо–О в условиях восстановительного воздействия. Авторы работы [23] приготовили около 70 образцов в системах ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–МоО<sub>2</sub> и ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–Те и выдержали их при 550 °C до достижения равновесия. Восстановительным агентом в первом случае служил МоО<sub>2</sub>, во втором – теллурий. Фазовые диаграммы указанных тройных систем представлены на рис. 3. Установлено, что взаимодействие ТеО<sub>2</sub> и МоО<sub>3</sub> с восстановительными агентами приводит к образованию тройного соединения ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> с температурой плавления 748 °C.

В работе [23] представлен фазовый состав композиций, приготовленных из смесей различного исходного состава:

Способ приготовления: температура 550 °C, время выдержки 8 ч

Формальный состав	Фазовый состав, определенный экспериментально
4МоО <sub>3</sub> + ТеО <sub>2</sub> + Те	2ТеМо <sub>2</sub> О <sub>7</sub> ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> + Те <sub>2</sub> МоО <sub>7</sub> + Те
МоО <sub>3</sub> + ТеО <sub>2</sub> + МоО <sub>2</sub>	ТеМо <sub>2</sub> О <sub>7</sub> ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> + Те <sub>2</sub> МоО <sub>7</sub> + Те
8МоО <sub>3</sub> + ТеО <sub>2</sub> + Те	2ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> + Те (следы)
3МоО <sub>3</sub> + ТеО <sub>2</sub> + МоО <sub>2</sub>	ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> ТеМо <sub>4</sub> О <sub>13</sub> + Те (следы)

Из этих данных видно, что независимо от используемого восстановителя (теллур или МоО<sub>2</sub>) продуктом реакции является ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub>.

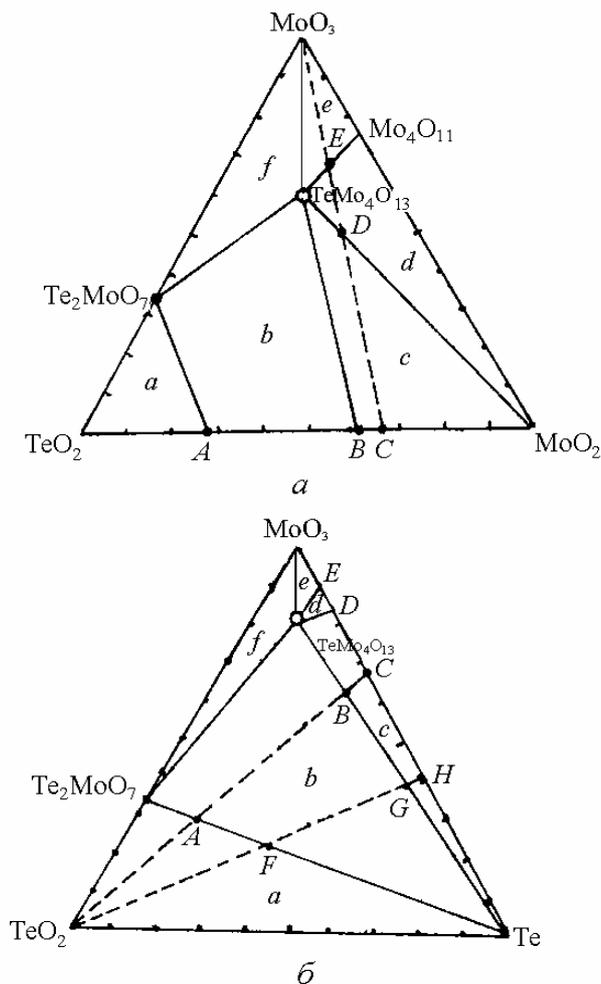


Рис. 3. Тройная фазовая диаграмма систем (а) ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–МоО<sub>2</sub>, (б) ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–Те, приготовленных при 550 °C. Фазовый состав областей диаграммы:  $a$  – ТеО<sub>2</sub> + Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> + Те;  $b$  – Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> + ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> + Те;  $c$  – ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> + Те + МоО<sub>2</sub>;  $d$  – ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> + МоО<sub>2</sub> + МоО<sub>11</sub>;  $e$  – ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> + МоО<sub>3</sub> + МоО<sub>11</sub>;  $f$  – ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> + Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> + МоО<sub>3</sub>; А, В, С, Д, Е, F, H – разграничение областей диаграммы

Сосуществование фаз Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> и ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> с теллурием указывает на тесную взаимосвязь между системами ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–МоО<sub>2</sub> и ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–Те. Из рис. 3, б видно, что фаза ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> доминирует и в фазовой диаграмме системы ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>, восстановленной теллурием. Несовместимость фазы ТеМо<sub>4</sub>О<sub>13</sub> с фазами диапазона  $a$  (ТеО<sub>2</sub>–Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub>–Те) обусловлена ее взаимодействием с ТеО<sub>2</sub>:



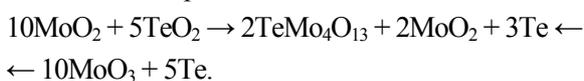
Аналогично при 550 °C несовместимыми являются: Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> и восстановленные оксиды молибдена; ТеО<sub>2</sub> и МоО<sub>3</sub>; теллур и МоО<sub>3</sub> (рис. 3). Хорошо известно, что такие окислители, как МоО<sub>3</sub>, окисляют теллур. Совместимость последнего с Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> (области  $a$  и  $b$ ) и его несовместимость с МоО<sub>3</sub> указывают на различие химических свойств Мо<sup>6+</sup> в этих соединениях.

Хотя фазовый состав систем ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–МоО<sub>2</sub> и ТеО<sub>2</sub>–МоО<sub>3</sub>–Те (рис. 3) во многом сходен, химические

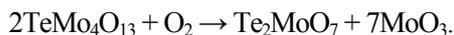
процессы, лежащие в основе образования продуктов, различаются. В первом случае наблюдается частичное восстановление  $\text{Te}^{4+}$  до  $\text{Te}^0$  в областях  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  за счет соответствующего окисления молибдена. В системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Te}$  металлический теллур в областях  $\alpha$ ,  $e$ ,  $f$  окисляется оксидом  $\text{MoO}_3$ , а молибден во всех областях системы, за исключением области  $\alpha$ , восстанавливается. В области  $\alpha$  поддерживается стабильное состояние степени окисленности как молибдена, так и теллура. Таким образом, в области  $\alpha$  тройной системы  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Te}$  (рис. 3,  $b$ ) имеют место те же взаимодействия, что и в бинарной системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ :



Металлический теллур участия в этой реакции не принимает. Из изложенного следует, что из смесей  $2\text{MoO}_2 + \text{TeO}_2$  и  $2\text{MoO}_3 + \text{Te}$  образуются одни и те же продукты (точка С на рис. 3,  $a$ ,  $b$ ), т. е. при  $550^\circ\text{C}$  имеют место такие процессы:



Фазовые диаграммы позволяют выявить различные стадии восстановления в бинарной системе  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ . Восстановление  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  дает трехфазные системы в соседних областях  $b$  и  $c$ . Окисление  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  приводит к образованию  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  и  $\text{MoO}_3$ :



Авторы работы [23] считают, что фазовые диаграммы, представленные на рис. 3,  $a$ ,  $b$ , в действительности несколько сложнее. Известно [40], что при  $490\text{--}870^\circ\text{C}$  существуют различные оксиды молибдена от  $\text{MoO}_{2,75}(\text{Mo}_4\text{O}_{11})$  до  $\text{MoO}_{2,889}(\text{Mo}_9\text{O}_{26})$ . Соединения с содержанием кислорода меньше, чем в  $\text{MoO}_2$ , практически отсутствуют. В пределах трехфазных зон  $d$  и  $e$  (рис. 3,  $a$ ,  $b$ ), в которых формально молибден находится в степени окисления  $+5,4 \div +5,6$ , всегда присутствует орторомбическая модификация  $\text{Mo}_4\text{O}_{18}$ , а иногда и другие промежуточные оксиды молибдена. Ни в одном из диапазонов фазовых диаграмм не обнаружен молибден со степенью окисления меньше  $+4$ , а теллур никогда не достигал степени окисления  $\text{Te}^{6+}$ . Поэтому обнаруженное химическое соединение, по крайней мере формально, можно считать смешанным двойным оксидом  $\text{TeO}_2$  и  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , в котором молибден имеет среднюю степень окисления  $+5,5$ . Степень окисления теллура равна  $+4$ .

Некоторые дополнительные сведения относительно стабильности  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  авторы работы [23] получили, проводя опыты при различных температурах. При  $300^\circ\text{C}$  взаимодействие между  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и теллуrom происходит очень медленно, а при  $330^\circ\text{C}$  в течение 60 ч  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  образуется количественно. Рентгеновские исследования позволили обнаружить две аллотропные структуры  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  –  $\alpha$  и  $\alpha'$ . Низкотемпературная модификация ( $\alpha'$ ) почти полностью (в течение 168 ч при  $400^\circ\text{C}$  и на протяжении 12 ч при  $440^\circ\text{C}$ ) при

нагревании превращается в более стабильную, высокотемпературную  $\alpha$ -форму. Обе фазы при комнатной температуре на воздухе стабильны. Соединение  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  в среде азота плавится конгруэнтно при  $748^\circ\text{C}$ , тогда как на воздухе уже при  $300^\circ\text{C}$  оно склонно к окислению.

Дифракционные отражения  $\alpha$  - и  $\alpha'$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  довольно похожи (табл. 4) и соответствуют орторомбической кристаллической решетке с такими параметрами:  $a = 2,002$ ,  $b = 0,722$ ,  $c = 0,406$  нм,  $V = 0,5878$  нм<sup>3</sup> (для  $\alpha$ ) и  $a = 2,000$ ,  $b = 0,722$ ,  $c = 0,4074$  нм,  $V = 0,5883$  нм<sup>3</sup> (для  $\alpha'$ ). Модель кристаллической структуры  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  представлена в работе [22].

Имеются определенные предпосылки для существования  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ . Соответствующая композиция была изготовлена. Однако на дифрактограммах обнаружили избыток  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ . Отсутствие фазы  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  подтвердили опыты по окислению образцов на воздухе. Расчетный прирост массы для  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  составляет 2,22 %, а для  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  – 1,85 %. Прирост массы при окислении образцов на воздухе равен 2,15 %, что подтверждает формулу химического соединения  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

В табл. 4 представлены дебаграммы  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  и  $\alpha'$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  [22, 23], а также некоторых образцов испытанных нами катализаторов, каталитические свойства которых в реакциях окисления пропилена и изобутилена приведены в табл. 3. Эти данные позволяют сделать вывод, что под восстановительным действием реакционной среды, содержащей объемную долю  $\text{C}_3\text{H}_6$  в воздухе 9 %, при  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 ч химическое соединение  $\alpha$ - $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  частично превращается в  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ . Наличие в реакционной среде более сильного восстановителя – изобутилена – приводит к полному превращению  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  в  $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

Поскольку активность катализатора, обработанного изобутиленсодержащей смесью, более высокая, чем контакта, активированного пропиленом (табл. 3), то можно сделать вывод, что это связано с превращением  $\alpha$ - $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  в  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$ .

Выводы, сделанные раньше [7], о том, что в смешанных  $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$ -катализаторах молибден способствует восстановлению теллура, а добавка последнего благоприятствует восстановлению молибдена, хорошо согласуются с диаграммами фазового равновесия (рис. 3) [23].

Как видно из представленных опытных данных, нельзя согласиться с мнением авторов работы [23] о том, что образующееся в результате восстановительного воздействия на катализатор реакционной среды химическое соединение  $\alpha$ - $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$  не имеет прямого отношения к повышению каталитической активности и избирательности исследуемых катализаторов. Для однозначного решения этого вопроса мы исследовали влияние степени восстановленности  $\text{Te--Mo--O}$ -катализаторов на изменение их фазового состава и каталитических свойств в реакциях неполного окисления

Таблица 4. Дебаграммы частично восстановленных Те–Мо–О-катализаторов

$\alpha$ -TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> [23]		$\alpha$ -TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> [22, 23]		K <sub>C<sub>3</sub></sub> Te, ат. доля 40 %		K <sub>i-c<sub>4</sub></sub> Te, ат. доля 40 %		K <sub>C<sub>3</sub></sub> Te, ат. доля 20 %		K <sub>i-c<sub>4</sub></sub> Te, ат. доля 20 %		№ 15 Te, ат. доля 20 %		№ 12 Te, ат. доля 20 %		№ 4 Te, ат. доля 20 %					
d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>				
9,96	4	10,0	2	6,90	6	⊖		6,9	3	⊖		6,9	3	⊖	6,9	2	⊖	6,9	10	⊖	
		1																			
4,99	3	4,07	100	5,79	2	⊗						5,79	2	⊗							
4,07	49	3,92	4	4,50	6	⊗	4,50	3	⊗			4,50	3	⊗							
3,08	2	3,61	13	4,07	30	●	4,07	100	●	4,07	100	●	4,07	100	●	4,07	100	●	4,07	100	●
3,61	8	3,39	8	3,90	2	●⊗						3,90	3	●⊗							
3,55	3	3,35	13	3,78	60	⊗⊗			3,78	15	⊗⊗		3,79	20	⊗⊗	3,78	9	⊗⊗	3,79	4	⊖
3,48	3	3,34	47	3,60	4	●⊗	3,60	10	●	3,60	12	⊗●	3,60	8	●⊗	3,60	10	●⊗	3,60	5	●⊗
3,39	21	3,29	4	3,44	18	⊖	3,39	10	●	3,44	2	⊖	3,44	5	⊖	3,44	5	⊖	3,44	8	⊖
3,33	100	3,13	3	3,34	100	●⊗	3,34	100	●⊗	3,34	100	●⊗	3,34	70	●⊗	3,34	60	●⊗	3,34	80	●⊗
3,26	2	3,12	3	3,25	25	⊖	3,22	30	⊙	3,25	40	⊖	3,32	100	●⊗	3,32	100	●⊗	3,32	100	●⊗
3,17	2	2,92	20	3,13	3	●	2,91	40	●⊗	3,13	3	●	3,13	3	●	3,25	13	⊖	3,25	10	⊖
3,13	7	2,87	4	3,01	3	⊗	2,60	6	●	2,92	60	●⊗	2,92	60	●⊗	3,13	4	●	3,13	5	●
2,93	17	2,74	2	2,92	20	●⊗	2,57	11	●	2,64	2	⊖	2,91	50	●⊗	2,92	60	●⊗	2,92	60	●⊗
2,70	2	2,69	2	2,64	4	⊖⊗	2,36	4	●	2,60	15	●⊗	2,60	15	●⊗	2,69	2	⊗⊖	2,60	4	●
2,69	2	2,60	6	2,60	2	●	2,34	7	⊙	2,57	13	●⊗	2,33	5	●	2,64	1	⊖	2,57	25	●
2,61	4	2,56	6	2,52	3	⊗	2,22	2	⊙	2,34	7	●⊗	2,06	8	●	2,60	25	●	2,34	3	⊖⊗
2,58	8	2,38	2	2,33	4	⊗	2,06	4	●	2,30	1	⊖	2,04	16	●	2,57	12	●	2,30	3	⊖
2,50	2	2,36	2	2,29	5	⊖	2,04	10	●	2,12	3	⊗	1,92	5	●	2,52	2	⊗⊖	2,34	5	⊗⊖
2,37	2	2,05	5	2,12	5	⊗	1,92	3	●	2,06	2	●⊗	1,83	4	●	2,34	5	●⊗	2,30	2	⊖
2,06	5	2,03	24	2,06	3	●⊗	1,87	3	⊙	2,04	7	●	1,75	15	●⊗	2,29	2	⊖	2,06	8	●⊗
2,39	5	2,04	2	2,04	3	●	1,80	2	●	1,83	3	●⊗	1,67	8	●	2,06	8	●	2,04	13	●
2,03	5	1,93	4	1,58	3	●⊗	1,75	13	●⊗	1,75	10	●⊗	1,58	4	●	2,04	13	●	1,92	10	●
2,00	2	1,92	4				1,67	3	●	1,72	6	●⊗	1,55	5	●⊗	1,97	2	⊖	1,75	20	●⊗
1,91	2	1,83	2							1,67	5	●				1,95	2	⊖	1,73	8	⊗⊖
1,88	3	1,81	3							1,59	4	●⊗				1,92	5	●	1,67	8	●⊗
1,87	5	1,80	6							1,55	3	●⊗				1,84	4	⊖	1,59	6	●⊗
1,75	7	1,75	7													1,75	10	●⊗	1,54	5	●⊗
1,66	8	1,73	2													1,73	5	⊖			
1,65	2	1,72	2													1,67	6	●⊗			
1,61	3	1,69	4													1,58	4	●			

Примечание. Катализаторы K<sub>C<sub>3</sub></sub> и K<sub>i-c<sub>4</sub></sub> активированы смесью 9,1% пропилена (C<sub>3</sub>) либо изобутилена (i-C<sub>4</sub>) с воздухом при 400 °С на протяжении 10 ч; характеристики образцов 4, 12, 15 см. в табл. 5; ⊖ – Те; ● – α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>; другие обозначения см. в табл. 2.

олефинов [9, 10]. Исследуемый образец Те–Мо–О-катализатора (Мо:Те = 4) разделили на порции по 4,5 г и каждую из них предварительно обрабатывали в проточно-циркуляционном реакторе при 400 °С в потоке (20 л/ч) реакционной смеси определенного состава до достижения стационарного состояния. После окончания термической обработки реактор охлаждали в токе гелия до комнатной температуры и определяли удельную поверхность образца, фазовый состав и степень восстановленности. Каталитические свойства катализаторов различной степени восстановленности определяли импульсным микрометодом. Конверсия олефинов не превышала 10–20 %. Состав РС (об. доля, %) при окислении изобутилена: *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – 9,6; O<sub>2</sub> – 19,6; He – 70,8, а при окислительном дегидрировании бутена-1: *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – 10,8; O<sub>2</sub> – 16,5; He – 72,7. Испытания проводили в температурном интервале 300–340 °С.

Из табл. 5, в которой представлена характеристика исследованных образцов катализаторов различной степени восстановленности, видно, что последняя определяет фазовый состав исследуемого катализатора. По величине степени восстановленности катализаторы условно можно разделить на три группы.

Первая группа – это окисленные катализаторы, образующиеся в результате обработки при 400 °С в токе окислительной смеси, состоящей из 20 % O<sub>2</sub> и 80 % He или из 20 % O<sub>2</sub> и не более 7 % бутена-1 в гелии. В этом случае в катализаторе обнаружено MoO<sub>3</sub> и α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Вторая – это средневосстановленные катализаторы (степень восстановленности ≈ 4,5–6,5 %), условия формирования которых указаны в табл. 5. Эти образцы содержат фазу химического соединения α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> и определенное количество непрореагировавшего MoO<sub>3</sub> и α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Наконец, третья группа катализаторов – это сильно восстановленные контакты, степень восстановленности которых составляет 7–15 %. При этом количество фазы α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> постепенно уменьшается и появляются восстановленные оксиды молибдена вплоть до MoO<sub>2</sub> и даже элементарный теллур.

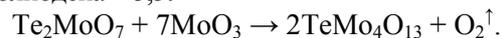
Упрощенную схему описанных восстановительных превращений в системе TeO<sub>3</sub>–4MoO<sub>3</sub> можно представить в виде последовательных превращений:

1. В процессе выдержки катализатора на протяжении 8 ч при 400–420 °С в окислительной среде постепенно образуется α-Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. Наличие молибдена благоприятствует восстановлению Te<sup>+6</sup> до Te<sup>+4</sup>. Процесс существенно ускоряется в слабо восстановительной среде:



Теоретическая степень восстановленности в процентах от общей массы кислорода составляет 6,67. Такое состояние, стабильное в окислительной среде, принято как окисленное состояние катализатора.

2. Дальнейшие восстановительные изменения, связанные с уменьшением степени окисленности ионов Mo<sup>6+</sup> и протекающие под воздействием восстановительной среды при 400–420 °С до достижения стационарного состояния катализатора, приводят к образованию новой фазы – α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> со степенью окисленности молибдена + 5,5:



При этом расчетная степень восстановленности контакта увеличивается на 7,43 %. Фаза α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> является доминирующей в образцах 2, 4, 15, 18, 19, в которых определенный экспериментально прирост степени восстановленности составляет 4,5–6,5 % (табл. 5).

3. Дальнейшее усиление восстановительных свойств реакционной среды сдвигает фазовое равновесие, и фаза α-TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> подвергается постепенному восстановлению (образцы 5, 6, 7, 8, 9, 16) с образованием конечных продуктов MoO<sub>2</sub> и Te:



Расчетная степень восстановленности при этом достигает 46 %. Таким образом, представленные в табл. 5 результаты о влиянии восстановительной среды на систему Те–Мо–О подтверждают представленную схему восстановительных превращений Те–Мо–О-катализатора под воздействием реакционной среды.

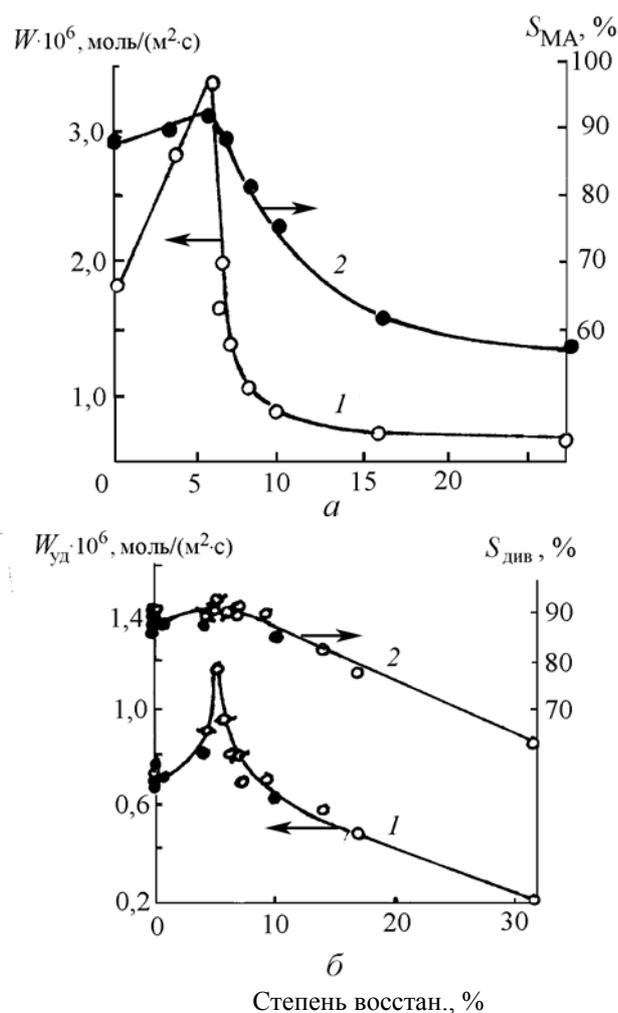


Рис. 4. Влияние степени восстановленности Те–Мо–О-катализатора на его активность (1) и избирательность (2) при окислении (а) изобутилена и (б) бутена-1 ( $t_p = 340$  °С; на рис. 4, б: ○ – катализаторы № 1–8; ● – № 9–15, □ – № 16–18)

Таблица 5. Характеристика исследованных образцов Те–Мо–О-катализаторов различной степени восстановленности (Мо:Те = 4:1)

Номер образца	Состав активирующей смеси, об. доля, %			Время обработки, ч	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Степень восстановленности, %	Фазовый состав* [13, 22, 23, 38]	Загрузка катализатора, г
	Восстановительный агент	O <sub>2</sub>	He					
<i>Обработка изобутиленсодержащей смесью</i>								
1	0	20,0	80,0	6	1,6	0	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	0,5
2	1,7	20,0	78,3	6	1,0	6,0	MoO <sub>3</sub> (OM); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0,5
3	3,3	20,0	76,7	6	1,3	6,6	MoO <sub>3</sub> (СЛ); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (СЛ); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
4	6,7	20,0	73,3	6	1,6	6,8	MoO <sub>3</sub> (СЛ); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (СЛ); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
5	10,0	20,0	70,0	6	1,7	7,4	MoO <sub>2,66</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
6	20,0	20,0	60,0	6	2,4	8,8	MoO <sub>2,66</sub> (ЗК); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
7	20,0	10,0	70,0	6	3,3	10,1	MoO <sub>2,66</sub> ; MoO <sub>2</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)	0,5
8	20,0	3,3	76,7	6	7,5	16,1	MoO <sub>2</sub> , Te(ЗК), MoO <sub>2,66</sub> (ЗК)	0,5
9	20,0	0	80,0	6	26,3	28,0	MoO <sub>2</sub> , Te	0,5
<i>Обработка 1-бутенсодержащей смесью</i>								
10	0	20,0	80,0	3	1,5	0	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	1,0
11	1,3	20,0	78,3	3	1,3	0	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	1,0
12	3,3	20,0	76,7	4	1,4	0	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	1,0
13	6,7	20,0	73,3	5	1,5	0	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	1,0
14	7,0	20,0	73,0	5	1,5	0,5	MoO <sub>3</sub> ; α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> ; α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)	1,0
15	7,6	18,4	74,0	8	0,4	4,5	MoO <sub>3</sub> (ЗК); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (M); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
16	20,0	10,0	70,0	4	2,2	10,1	MoO <sub>2,66</sub> ; α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (СЛ)	1,0
<i>Обработка водородсодержащей смесью</i>								
17	20,0	0	80,0	1	1,3	4,4	MoO <sub>3</sub> (ЗК), α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (M), α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
18	20,0	0	80,0	2	1,3	5,6	MoO <sub>3</sub> (ЗК); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0
19	20,0	0	80,0	4,5	0,6	5,8	MoO <sub>3</sub> (OM); α-Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> (OM); α-TeMo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	1,0

\* СЛ – следы, OM – очень мало, M – мало, ЗК – заметное количество.

Изменение каталитической активности и избирательности образования метакролеина при окислении  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> и образования дивинила при окислительном дегидрировании бутена-1 представлено на рис. 4. Частично восстановленные контакты (4–6 %) несколько (~ в 1,5–2,0 раза) активнее, чем окисленные. Максимальную активность проявляют катализаторы, содержащие наибольшее количество фазы  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Дальнейшее увеличение степени восстановленности резко снижает активность катализатора как при окислении изобутилена, так и при окислительном дегидрировании бутена-1. По избирательности образования дивинила в случае окисления бутена-1 либо метакролена при окислении  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> катализаторы, восстановленные на 4–6 %, несколько превосходят полностью окисленные контакты. Дальнейшее восстановление заметно (на 20–40 %) снижает избирательность образования продуктов неполного окисления. Таким образом, представленные результаты подтверждают вывод, что на частично восстановленном теллур-молибден-оксидном катализаторе активным компонентом является фаза  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Мнение о том, что доминирующую роль в процессах неполного окисления играет фаза  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>, а  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> существенной роли не играет необосновано: в восстановительной реакционной среде фаза  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> нестабильна и легко восстанавливается до  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> [12, 17, 22, 23]. Поэтому в условиях катализа всегда наблюдается частичное восстановление контакта и преобразование фазы  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> в  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Эта фаза довольно стабильна, поскольку обеспечивает постоянную активность теллуromoлибденсодержащего катализатора на протяжении длительного времени [5].

Каталитические свойства Te–Mo–O-катализаторов можно несколько улучшить введением третьего компонента [2–5, 22, 41–45]. Наибольшего эффекта достигнуто модифицированием ионами Fe<sup>3+</sup> [1, 4, 5]. При этом удельная скорость окисления изобутилена увеличивается на 10–15 %, а избирательность образования метакролеина — на 3–4 % [6]. Хотя природа модифицирующего действия окончательно не установлена, можно предположить, что и в Fe–Te–Mo–O-катализаторах доминирующую роль играет фаза  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, а оксид железа повышает прочность и устойчивость катализатора в работе.

Благодарю д-ра хим. наук, проф. В.М. Жизневского за критические замечания и советы, высказанные при обсуждении данной работы.

1. Жизневский В.М., Ключковский А.И., Федевич Е.В. и др., *А.с.* 194798 (1965), *Бюл. Изобретателя*, 1967, № 9.
2. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Катализ и катализаторы*, 1967, Вып. 3, 65.
3. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Там же*, 1967, Вып. 3, 75.
4. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К.,

*Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846.

5. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 15.
6. Жизневский В.М., Иванык Л.И., Якубовская Л.Ф., *Журн. физ. химии*, 1977, **51** (9), 1530.
7. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Пикулик О.М. и др., *Кинетика и катализ*, 1972, **13**, вып. 6, 1488.
8. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К. и др., *Там же*, 1974, **15**, вып. 2, 381.
9. Федевич Е.В., Жизневский В.М., Никипанчук М.В. и др., *Там же*, 1974, **15**, вып. 5, 1288.
10. Федевич Е.В., Шипайло В.Я., Абдесалем Сифи и др., *Катализ и катализаторы*, 1974, вып. 15, 41.
11. Шипайло В.Я., Федевич Е.В., Мельник С.К. и др., *Там же*, 1974, вып. 15, 16.
12. Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Кузнецова Л.Л. и др., *Кинетика и катализ*, 1974, **15**, вып. 2, 424.
13. Bart I.C.I., Petrini G, Giordano N., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1975, **412**, 258.
14. Schulz I.W., Shevel., *Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions*, Siofok, 1973, 28.
15. Giordano N., Caporali G., *Chim. et ind.-Gen. chim.*, 1969, **101**, 273.
16. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., *Нефтехимия*, 1968, **8** (1), 68.
17. Bart I.C.I., Giordano N., *J. Cat.*, 1980, **64**, 356.
18. Stanworth J.E., *J. Soc. Glass Techn.*, 1954, **38**, 425.
19. Baynton P.L., Rawson H., Stanworth I.E., *Nature (London)*, 1956, **178**, 910.
20. Stanworth J.E., *J. Soc. Glass Techn.*, 1952, **36**, 217.
21. Petrini G., Bart I.C.I., Perissinoto P., Giordano N., *Thermal analysis*, Budapest, Proceedings fourth ICTA, 1974, 1.
22. Gai P.L., Boyes E.D., Bart I.C.I., *Philosophical magazine*, A, 1982, **45** (3), 531.
23. Bart I.C.I., Petrini G., Giordano N., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1975, **413**, 180.
24. Bart I.C.I., Marzi A., Pignataro F. et al., *J. Mater. Scien.*, 1975, **10**, 1029.
25. Bart I.C.I., Cariati F., Sgamelleti A., *Inorg. chim. acta*, 1979, **36**, 105.
26. Cariati F., Micera G., Bart I.C.I., *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1980, **471**, 187.
27. Petrini G., Bart I.C.I., *Ibid*, 1981, **474**, 229.
28. Dimitriev Y., Bart I.C.I., Dimitrov V. et al., *Ibid*, 1981, **479**, 229.
29. Bart I.C.I., Cariaty F., Delana S. et al., *Inorg. chim. acta*, 1982, **57**, 95.
30. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72**, вып. 6, 969.
31. Zhyznevskiy V., Fedevich Y., Tsybuhh R., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2001, **73** (1), 47.
32. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Караман Г.С., *Катализ і нафтохімія*, 2001, (8), 36.
33. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техніка, 1964.
34. Гиллебрант В.Ф., *Практическое руководство по*

неорганічному каталізу, Москва, Хімія, 1966.

35. Шукин В.П., Веняминов С.А., Боресков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, **11**, вып.11, 153.

36. Герей С.В., Гороховатский Я.Б., Маркив Э.Я., *Второй советско-французский семинар по катализу*, Киев, 1974 (препр. доклада 18).

37. Холявенко К.М., Белокопытов Ю.В., *Там же*, Киев, 1974 (препр. доклада 20).

38. ASTM X-ray diffraction data, Philadelphia, 1967.

39. Гершингорина А.В., Белоусов В.М., Рубаник М.Я., *Катализ и катализаторы*, 1965, Вып. 2, 41.

40. Kihlberg L., *Proc. Symposium of the Div. of inorg Chem. at 141- st meeting of the Amer. Chem. Sos.*, 1962, Washington DC., 37.

41. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К., *Нефтехимия*, 1968, **8**, 68.

42. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Сулима И.М., *Там же*, 1971, **11**, 594.

43. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Якубовская Л.Ф. и др., *Там же*, 1973, **13**, 446.

44. Жизневский В.М., Якубовская Л.Ф., Грималюк Б.Т. и др., *Катализ и катализаторы*, 1974, вып.15, 16.

45. Жизневский В.М., Грималюк Б.Т., Никипанчук М.В. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1977, вып. 15, 83.

Поступила в редакцию 28.01.2005 г.

## Структура системи Te–Mo–O і її каталітичні властивості в реакціях окиснення нижчих олефінів

Є.В. Федевич

Львівський державний аграрний університет,  
вул. В. Великого, м. Дубляни, Жовківський р-н, Львівська обл., 80381, Україна

Одним з найефективніших катализаторів неповного  $\alpha$ -окиснення нижчих олефінів є контакти на основі системи Te–Mo–O, яка стала об'єктом різнобічного дослідження. Вивчено її фазовий склад як у інертному середовищі, так і за наявності відновників. На основі аналізу цих даних дійшли висновку, що в окиснювальному або слабковідновному середовищі активним компонентом Te–Mo–O катализаторів є хімічна сполука  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>. В умовах каталізу під відновлювальною дією реагуючого середовища вона перетворюється в стабільнішу фазу –  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, яка виявляє найвищу каталітичну активність.

## Structure and catalytic features of the Te–Mo–O system in oxidation reactions of lower olefins

E.V. Fedevitch

Lviv State agrarian University,  
str. V. Veliky, Dubljany, Jovkva region, Lviv area, 80381, Ukraine

Contacts based on the widely investigated Te–Mo–O system are among the most effective catalysts in partial  $\alpha$ -oxidation of lower olefins. Its phase composition in both inert and reducing atmosphere was studied. The investigation results brought to the conclusion that in oxidizing and mild reducing atmosphere compound  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> is an active component of the Te–Mo–O catalysts. In catalysis and under reducing action of the reaction mixture  $\alpha$ -Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> converts into a more stable phase, namely  $\alpha$ -TeMo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, showing the highest catalytic activity.