

УДК 542.973

© 1992 г.

**ОЛОВОСУРЬМЯНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: УСЛОВИЯ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА**

Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Бахшиева З. А.

Проанализированы результаты исследований влияния условий приготовления оловосурьмяных катализаторов на их фазовый состав и активность в реакциях окисления олефинов. Особое внимание уделено влиянию исходных веществ, способа приготовления и температуры прокаливания на формирование каталитической поверхности. Показана возможность регулирования свойств катализаторов варьированием условий их синтеза. Подчеркивается научная и практическая значимость информации о характере влияния условий приготовления на свойства катализаторов для их целенаправленного синтеза.

Библиография – 44 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	124
II. Влияние способа приготовления на каталитическую активность оксидов олова и сурьмы	125
III. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав катализаторов	127
IV. Зависимость свойств катализаторов от исходных Sn- и Sb-содержащих реагентов	129
V. Влияние условий синтеза на формирование каталитической поверхности	132
VI. Заключение	136

I. ВВЕДЕНИЕ

Для народного хозяйства требуются катализаторы, позволяющие осуществлять с высокой активностью и избирательностью каталитические превращения, в том числе и окислительные, органических веществ с целью получения необходимых химических продуктов.

Разработка рецептуры является важным, но не единственным условием получения эффективного катализатора. Сам процесс синтеза представляет собой чрезвычайно сложную и ответственную задачу. Требуется строжайшее соблюдение соотношения исходных компонентов, последовательности операций, параметров технологического процесса. Необходимость этого диктуется тем, что именно в ходе приготовления катализаторов формируются их определенная структура и заданные физико-химические, механические и каталитические свойства. Поэтому не случайно многочисленные исследования твердых катализаторов включают тщательное изучение процесса синтеза, влияния способа приготовления, природы исходных реагентов, характера среды, температуры термообработки и других параметров процесса на свойства синтезируемых катализаторов. Анализ полученных результатов представляет несомненный интерес.

В настоящей статье сделана попытка обобщить и проанализировать имеющиеся в литературе сведения о характере влияния подобных факторов на структуру и свойства оловосурьмяной оксидной системы, известной как высокоактивный и селективный катализатор окислительных превращений олефинов в непредельные альдегиды.

II. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ

Оловосурьмяные катализаторы относятся к системам, особенно чувствительным к условиям синтеза, что, в частности, подтверждается противоречивыми сведениями о влиянии состава на их активность в окислении и окислительном дегидрировании низкомолекулярных олефинов.

Традиционные методы приготовления таких катализаторов довольно сложны. Обычно их готовят из гидроксидов олова и сурьмы, которые осаждают раздельно, воздействуя кипящей концентрированной азотной кислотой на металлы (или их оксиды) [1–4], либо аммиаком на солянокислые растворы хлоридов четырехвалентного олова и трех- или пятивалентной сурьмы [5–9], с последующей сушкой смеси гидроксидов при 120°C и длительным (до 16 ч) прокаливанием при 500–1000°C [1–5]. Авторы [10] полагают, что активная фаза катализатора образуется на ранней стадии его приготовления, возможно, уже на стадии смешения гидроксидов.

Готовый катализатор представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую в широкой области соотношений Sn/Sb из взаимно растворимых оксидов олова и сурьмы. Сведения о границах взаимной растворимости оксидов весьма противоречивы. Так, предельная концентрация сурьмы в решетке SnO_2 , по данным [2, 3, 5, 8, 11–15], колеблется от 3 до 30 ат. %. Столь широкий интервал концентраций можно объяснить, с одной стороны, различными методами определения границ растворимости оксидов: из рентгеновских исследований следует, что сурьма растворяется в решетке катализатора вплоть до 20–30 ат. %, из данных по электропроводности область твердого раствора ограничивается 7–8 ат. % Sb. С другой стороны, растворимость сурьмы в SnO_2 зависит от длительности и температуры прокаливания: она растет с повышением температуры до 900°C, а затем при $t > 1000^\circ\text{C}$ уменьшается [5, 13, 16].

Остается открытым вопрос о возможности химического взаимодействия компонентов катализатора. Рентгенографически не удалось обнаружить химического соединения в оловосурьмяной оксидной системе [2, 3, 11]. Это не исключает, однако, существования его в рентгеноаморфной форме, что и было подтверждено результатами ИК-спектроскопического исследования, позволившего автору [17] утверждать образование химического соединения предположительно состава $8\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_4$.

Приготовленные методом соосаждения оловосурьмяные катализаторы характеризуются достаточно высокой активностью и избирательностью в реакциях мягкого окисления олефинов: процилен в акролеин, изобутилена в метакролеин, окислительного дегидрирования бутиленов в дивинил [10, 17–19]. Так, при 400°C и объемной скорости газовоздушной смеси 3600 ч⁻¹ выход метакролеина и дивинила составляет 70% при селективности 80–90%. Максимальная активность в образовании продуктов мягкого окисления приходится на область твердого раствора сурьмы в SnO_2 (10–20 ат. % Sb).

Названный способ синтеза оловосурьмяных катализаторов имеет и свои недостатки. Он многостадиен, сопряжен с образованием токсичных и коррозионно-агрессивных побочных продуктов. Более прост технологически и свободен от указанных недостатков метод синтеза оловосурьмяных катализаторов из оксидов металлов, заключающийся в прокаливании их смеси. Возникали опасения, происходит ли в этом случае взаимодействие компонентов и окажется ли его глубина достаточной для образования активных фаз. Авторы [10] утверждают, что оксиды олова (SnO_2) и сурьмы при совместном прокаливании не вступают во взаимодействие. В других работах [5, 13, 20] показана возможность твердофазной реакции между

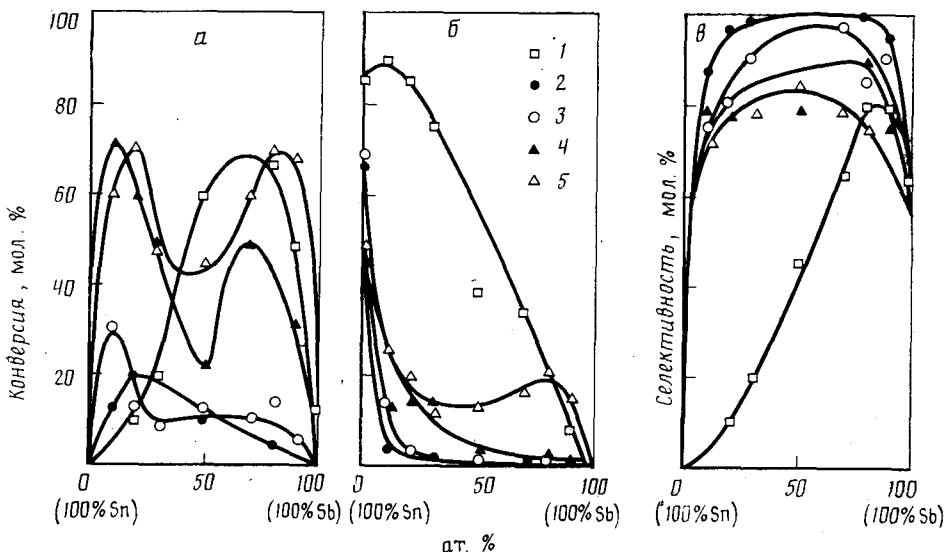


Рис. 1. Активность оловосурьмяных катализаторов в окислении изобутилена (400° С)
 α – конверсия в метакролеин; β – конверсия в CO_2 ; γ – селективность по метакролеину;
 1 – катализаторы из металлических Sn и Sb; 2 – $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$;
 4 – $\text{SnO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{SnO} - \text{Sb}_2\text{O}_5$

SnO_2 и оксидами сурьмы, приводящей к образованию твердого раствора на основе рутила.

Достаточно подробно оловосурьмяные катализаторы, полученные прокаливанием механической смеси оксидов олова и сурьмы, изучены в работах [19–21]. В качестве исходных были выбраны оксиды Sn(II, IV) и Sb(III, V). Влажную пасту из их смеси сушили при 120° С и прокаливали на воздухе при 800° С 8 ч. Результаты термографического анализа смесей оксидов и рентгенофазового анализа катализаторов позволили авторам определенно говорить о происходящем в ходе синтеза катализаторов взаимодействии исходных компонентов, приводящем к образованию двух типов твердых растворов: на основе рутила с пределом растворимости сурьмы в $\text{SnO}_2 \sim 15$ ат. % и твердого раствора олова (15 ат. %) в Sb_2O_4 . Рентгенографически обнаружена также X-фаза, не принадлежащая ни одному из исходных оксидов.

Результаты испытаний образцов в процессе газофазного окисления изобутилена дали основание считать продукты взаимодействия оксидов олова и сурьмы носителями активности катализаторов. Индивидуальные оксиды металлов не катализируют образование метакролеина, бинарные же композиции довольно активны в этой реакции [19, 22]. У образцов, синтезированных из SnO_2 и оксидов сурьмы, она невелика, системы из SnO и оксидов сурьмы весьма активны в парциальном окислении изобутилена. Максимум активности приходится на составы, отвечающие областям твердых растворов оксидов: 80–90 ат. % Sn и 70–80 ат. % Sb.

Резкое снижение выхода CO_2 при добавлении даже небольших количеств сурьмы к оксиду олова также подтверждает факт взаимодействия исходных оксидов, а не является следствием разбавления SnO_2 оксидами сурьмы.

На рис. 1 катализаторы, синтезированные из оксидов олова и сурьмы, сравниваются по активности в окислении изобутилена с образцами, приготовленными методом соосаждения из их металлических порошков. Соотношения Sn/Sb в исходных компонентах, условия термообработки и режим

процесса окисления изобутилена во всех случаях идентичны. Катализаторы, полученные из SnO_2 и оксидов сурьмы, превосходят по селективности контакты, синтезированные обычным способом соосаждения, но уступают им по выходу метакролеина. Образцы, полученные прокаливанием смеси SnO и оксида сурьмы, отличаются от катализаторов из SnO_2 и оксидов сурьмы несколько меньшей селективностью, хотя последняя все же достаточно высока, а по активности в реакции образования метакролеина значительно превосходят последние, не уступая контактам из металлических олова и сурьмы.

Таким образом, при прокаливании смеси оксидов $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$ и $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ происходит их взаимодействие, образуются фазы, активные в реакции парциального окисления олефинов. Различия в активности катализаторов разных серий свидетельствуют о том, что глубина взаимодействия компонентов катализатора и образующиеся при этом фазы, по-видимому, неодинаковы и зависят, помимо прочих факторов, от выбранных в качестве сырья оксидов, а точнее от валентности оксиообразующего металла. Валентность олова в исходном оксиде оказывает более сильное влияние на формирование катализатора, чем валентность сурьмы. Действительно, как видно из рис. 1, образцы, приготовленные из разных оксидов сурьмы, мало различаются по активности в окислении изобутилена, тогда как катализаторы, синтезированные из SnO , существенно (в 2 и более раз) превосходят образцы, полученные из SnO_2 .

Возможно, способность Sn^{2+} к окислению облегчает образование твердого раствора сурьмы в решетке SnO_2 , которому приписывается «ответственность» за окисление олефина до альдегида [13, 14]. Растворение сурьмы в уже сформировавшемся оксиде SnO_2 , по-видимому, идет труднее, что приводит к обогащению поверхности катализатора сурьмой в виде диспергированной фазы Sb_2O_4 , обеспечивающей, по мнению авторов работы [23], высокую селективность. Роль поверхностной сурьмы в селективном протекании парциального окисления олефинов выявляется также при сопоставлении каталитических свойств и поверхностного состава $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{O}$ -системы. Как видно из экспериментальных данных, полученных в [19, 21, 22], в широком диапазоне составов (10–90 ат. % Sb) избирательность образцов в реакции мягкого окисления изобутилена в метакролеин достаточно велика и практически не зависит от соотношения исходных оксидов олова и сурьмы. Результаты исследования структуры этих образцов методом РФЭС показали обогащение их поверхностного слоя по меньшей мере в 2 раза по сравнению с объемом ионами сурьмы.

III. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Одним из важнейших параметров процесса синтеза катализаторов является температура прокаливания, существенно влияющая на их структуру и фазовый состав и в конечном счете определяющая их каталитическую активность.

В многочисленных работах [6, 14, 16, 20, 24, 25] указывается на необходимость высокотемпературной активации оловосурьмянных катализаторов для достижения высокой селективности по продуктам мягкого окисления в окислительных реакциях олефинов. Даются различные объяснения необходимости высокотемпературного прокаливания. Согласно [20, 24, 26], оно требуется для повышения растворимости сурьмы в решетке SnO_2 , что приводит к увеличению количества и стабильности при высоких температурах свободных электронов, а также устойчивости ионов Sb^{5+} к прокаливанию и окислительно-восстановительным процессам. Улучшение каталитических свойств смешанных оксидов может быть следствием как обоих этих факторов, так и только одного из них.

Авторы работы [14] видят роль высокотемпературной обработки в разрушении микропористости; повышается кристалличность и увеличиваются размеры частиц типа рутила [9].

По мнению авторов статьи [16], такая термообработка нужна для реализации перехода Sb^{5+} в Sb^{3+} .

Трифиро с сотр. [20] считают, что высокотемпературное прокаливание оказывает три различных вида влияния на смешанные оловосурьмяные оксиды: а) резко увеличивает степень модификации SnO_2 сурьмой, проявляемую посредством увеличения поглощения в видимой области спектра и количества образующегося бутадиена при окислительном дегидрировании n -бутенов; б) резко повышает изомеризующую способность вследствие миграции ионов Sb^{5+} в решетку SnO_2 и последующей дегидратации поверхности; в) уменьшает необратимую потерю массы катализатора в окислительно-восстановительном процессе, вызванную восстановлением оксида сурьмы и частичной сублимацией образующейся металлической сурьмы.

Подтвержденные экспериментальными данными выводы об увеличении растворимости сурьмы в решетке SnO_2 с повышением температуры прокаливания встречают не менее аргументированные возражения некоторых исследователей. Согласно работам [8, 15], в образцах оловосурьмяных катализаторов, прокаленных при высоких температурах, отмечается низкая склонность к внедрению сурьмы в решетку SnO_2 . При этом, как показано в [27–30], каталитическая поверхность обогащается сурьмой. Авторы статей [8, 15, 29, 30] считают, что высокая температура прокаливания возбуждает миграцию сурьмы из объемной фазы рутила к поверхности, что приводит к образованию через термически возбужденную агрегацию октаэдров SnO_2 равновесного твердого раствора сурьмы в оксиде сурьмы. Последняя легко улетучивается при высоких температурах, оставляя на поверхности кристаллический твердый раствор типа рутила, содержащий 4 ат.% Sb в SnO_2 , вплоть до 25% содержания сурьмы в катализаторе.

Исследования [27] оловосурьмянного катализатора, содержащего 4 ат.% Sb , что, по мнению авторов [8, 27], отвечает пределу растворимости сурьмы в SnO_2 , не обнаружили отдельной кристаллической фазы оксида сурьмы на поверхности твердого раствора, как это описано в [29]. Такой факт дал основание авторам [27] утверждать, что обогащение поверхности оловосурьмянного катализатора сурьмой при высокотемпературном прокаливании связано с концентрированием сурьмы, по возможности полностью окруженной оловом, на поверхности матрицы SnO_2 типа рутила и не сопровождается образованием отдельной кристаллической поверхностной фазы оксида сурьмы.

Образцы с высоким содержанием сурьмы после прокаливания при 1000°C состоят, как указывается в работе [9], из твердого раствора типа рутила, некоторого количества кристаллического вещества, отличного от рутила, и значительных количеств аморфного сурьмасодержащего вещества. Как считают авторы статей [9, 30], аморфная фаза образуется из сурьмы, которая не вошла в твердый раствор и не послужила зародышем для образования оксида Sb_2O_4 , легко улетучивающегося при высоких температурах. Кристаллическая фаза, отличная от рутила, не идентифицирована.

Как видим, существуют различные мнения относительно поверхностного фазового состава, формирующегося в ходе высокотемпературного прокаливания оксидов олова и сурьмы. Остается нерешенным и вопрос об ответственности тех или иных фаз за селективное протекание реакций парциального окисления олефинов на этой каталитической системе. Повышение селективности в мягком окислении бутена [31, 32] и пропена [29] оловосурьмянных катализаторов в результате их высокотемпературной обработки и, как следствие, обогащения поверхности сурьмой связывается

одними авторами [14, 24, 26, 32, 33] с твердым раствором сурьмы в SnO_2 , другими [29, 34] объясняется наличием на поверхности катализатора указанного твердого раствора в сочетании с фазой оксида сурьмы или приписывается фазе Sb_2O_4 [23, 35]. Есть мнение [8], что для протекания катализических реакций не столько важна объемная кристаллическая решетка SnO_2 , сколько присутствие на каталитической поверхности ионов сурьмы и олова, находящихся в тесном контакте друг с другом.

Большинство исследований оловосурьмянной оксидной системы проведено в области составов, богатых оловом. Что касается средней области составов, здесь еще больше неопределенностей. По мнению авторов работы [5], в образцах, прокаленных при 500–950°C, не образуется какого-либо соединения оксидов олова и сурьмы. Это согласуется с выводами работы [14]. Однако авторы [16] считают, что при 900°C образуется неидентифицированная фаза, содержащая 50–80 ат. % Sb, а также твердый раствор олова в структуре Sb_6O_{13} при 700°C или в Sb_2O_4 при 900°C. В составах, богатых сурьмой, структурные соотношения неясны даже для системы Sb – O.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ИСХОДНЫХ Sn- И Sb-СОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ

Немаловажным фактором в формировании катализатора в ходе его синтеза оказывается выбор исходных Sn- и Sb-содержащих реагентов. Последнее обстоятельство зачастую может изменять даже характер влияния термообработки на свойства катализатора. Исследование этого вопроса показало [36, 37], что в зависимости от выбранных исходных Sn- и Sb-содержащих соединений для синтеза катализаторов в результате их высокотемпературной обработки могут получиться в одном случае образцы, существенно различающиеся по фазовому составу и свойствам, несмотря на одинаковое соотношение Sn/Sb, в другом – весьма схожие по свойствам катализаторы, хотя и с идентичным начальным соотношением компонентов.

Авторами работ [36, 37] были изучены катализаторы двух крайних составов, в которых $\text{Sn/Sb} = 1/9$, приготовленные из металлических олова и сурьмы (серия А) и из хлоридов металлов (серия Б).

В области, богатой сурьмой, плотность образцов серии А в интервале температур прокаливания 300–1000°C примерно постоянна и равна 6,5–7,0 г/см³, удельная поверхность снижается от 6,4 до 4,0 м²/г, изменение массы незначительное. В серии Б наблюдается более сильное влияние температуры. Плотность образцов этой серии с повышением температуры термообработки увеличивается непрерывно и существенно и у образца с температурой прокаливания 1000°C оказывается втрое выше, чем у образца, прокаленного при 300°C, и в 1,5 раза выше, чем у образца аналогичного состава серии А. Катализаторы серии Б более интенсивно окрашены. В ходе термообработки образцов этой серии обнаруживается сильное уменьшение их массы. При всех температурах прокаливания значительное количество образца возгоняется.

Рентгенофазовый анализ прокаленных катализаторов, а также испарившихся и затем сконденсированных фаз (рис. 2) показал, что образцы серии А представляют собой твердые растворы на основе Sb_2O_4 (кривая 1). Катализаторная масса образцов серии Б после прокаливания при 300°C представляет собой сложную смесь, состоящую, по-видимому, в большей степени из различных хлористых соединений. Рентгенографически не обнаружаются полосы, принадлежащие индивидуальным оксидам олова и сурьмы. Начиная с 600°C, на дифрактограммах появляются и наблюдаются до 1000°C характерные для SnO_2 полосы (кривая 2). Линии, при-

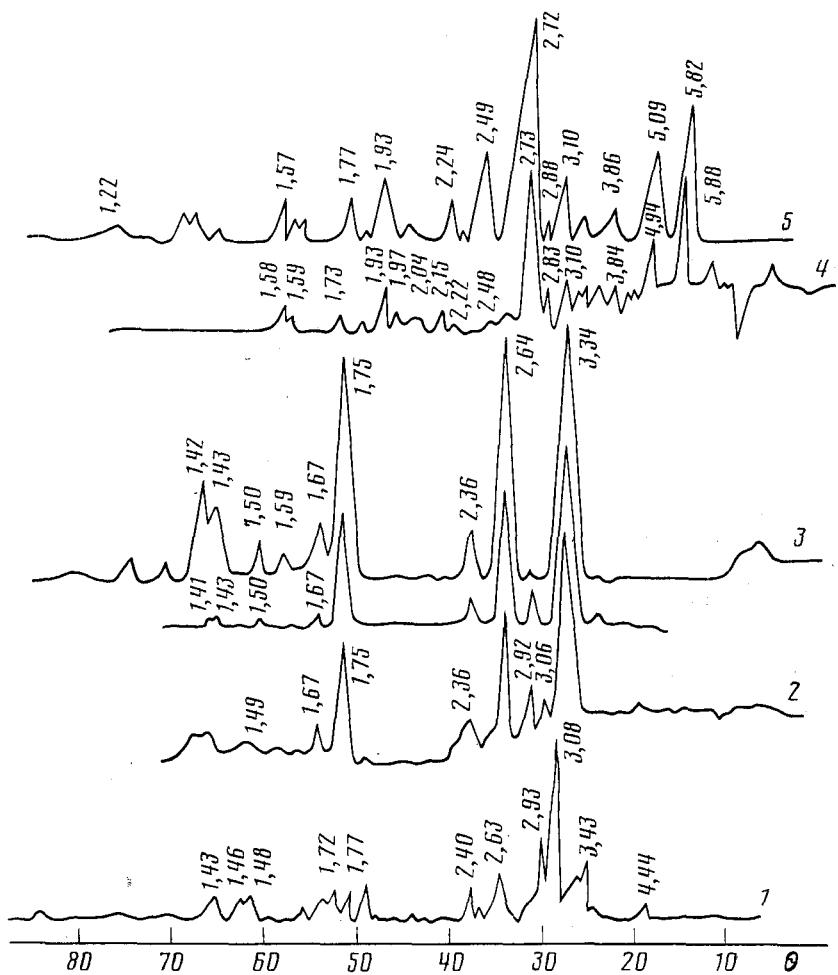


Рис. 2. Дифрактограммы оловосурьмянных катализаторов и сублимированных фаз
Катализаторы из металлических олова и сурьмы, $t_{\text{пр}}=1000^{\circ}\text{C}$, Sn/Sb: 1 – 1/9, кри-
вая выше кривой 2 – 9; образцы из хлоридов олова и сурьмы, $t_{\text{пр}}=1000^{\circ}\text{C}$, Sn/Sb:
2 – 1/9, 3 – 9; сублимированные фазы образцов из хлоридов олова и сурьмы, $t_{\text{пр}}=$
 $=600^{\circ}\text{C}$, Sn/Sb: 4 – 1/9, 5 – 9

надлежащие другим оксидам олова и сурьмы, практически отсутствуют. Таким образом, уже при 600°C образец представляет собой исключительно SnO_2 (слабосформированный), при 1000°C это уже хорошо кристаллизованный оксид SnO_2 . Не исключается возможность присутствия твердого раствора сурьмы в SnO_2 . Предполагается, что значительная часть сурьмы в виде оксидов улетучивается в ходе прокаливания образца. На дифрактограммах сублимированных фаз четко прослеживаются интенсивные полосы Sb_2O_4 , а также линии других оксидов сурьмы: Sb_2O_3 , Sb_2O_5 (кривая 4).

В области составов, богатых оловом ($\text{Sn/Sb}=9$), влияние температуры термообработки на формирование катализатора мало зависит от исходных реагентов и в основном проявляется в интенсивности возгонки и количестве улетучивающейся фазы. Если в образцах серии А потеря массы составляет 5–7 %, то в образцах серии Б 70–80 % при 600 – 1000°C . Плотность и насыпная масса образцов, прокаленных в интервале температур 600 – 1000°C , практически постоянны, цвет образцов черно-синий, т. е. уже при 600°C катализатор практически сформирован. Рентгенофазовый анализ

образцов с $\text{Sn/Sb}=9$ показал, что катализатор, приготовленный из металлов, представляет собой твердый раствор сурьмы в SnO_2 , максимально возможная концентрация Sb достигает 10–15 ат. % [38]. На дифрактограмме образца, синтезированного из хлоридов металлов, также отмечаются полосы SnO_2 (кривая 3). Полосы, характерные для оксидов сурьмы, не обнаруживаются, нет их и на дифрактограммах сублимированных фаз. Количество сублимированной фазы довольно велико. Сопоставление наблюдаемых дифракционных полос (кривая 5) с результатами работ [39, 40] приводит к выводу, что данная фаза в основном содержит хлорид аммония и хлорстannат(IV) аммония. Поэтому можно считать, что вся сурьма растворена в оксиде олова, катализатор представляет собой твердый раствор на основе SnO_2 , вероятно, в сочетании с фазой SnO_2 .

Таким образом, фазовый состав оловосурьмянных катализаторов существенно зависит от условий их синтеза. В образцах серии А, приготовленных из металлических олова и сурьмы, формирование структуры заканчивается в основном до 600°C . Для образцов серии Б, полученных из хлоридов олова и сурьмы, требуется более длительное время и высокие температуры, и процесс сопровождается значительной потерей катализаторной массы. Согласно данным термографического и термогравиметрического анализов, до 200°C происходит удаление воды, в интервале 400 – 500°C наблюдаются эндотермические эффекты, сопровождающиеся большими потерями массы (65–85 %). В паровую фазу переходят аммонийхлорсодержащие соединения олова ($\text{Sn/Sb}=9$) и оксиды сурьмы ($\text{Sn/Sb}=\frac{1}{9}$), оксид SnO_2 оказывается более устойчивым.

Высокая летучесть оксидов сурьмы при термообработке образцов серии Б, несомненно, объясняется данным способом приготовления. В образцах серии А скорость миграции оксидов сурьмы не столь высока и приводит лишь к концентрированию сурьмы на поверхности катализатора. Этим многие авторы объясняют высокотемпературную активацию оловосурьмянных катализаторов, необходимую для повышения их селективности по продуктам мягкого окисления в окислительных реакциях олефинов [6, 14, 16, 20, 24, 25]. Таким образом, в зависимости от скорости миграции катионов сурьмы, которая в свою очередь зависит от исходных реагентов и способа приготовления катализаторов, поверхность образцов в одном случае становится обогащенной сурьмой (серия А), в другом даже при высоком начальном содержании сурьмы в ходе термообработки обедняется сурьмой за счет ее возгонки и оказывается обогащенной оловом (серия Б). Интересно сравнить дифрактограммы катализаторов, приготовленных из хлоридов олова и сурьмы, с разным соотношением исходных компонентов: в обоих случаях на них только полосы, отвечающие SnO_2 (рис. 2, кривые 2, 3).

Естественно, это не может не сказаться на каталитических свойствах образцов. Результаты испытания их в реакциях окисления изобутилена, представленные на рис. 3, подтвердили это предположение.

Как видно из рис. 3, активность катализаторов разных составов, синтезированных из металлов, существенно различается. Она значительно выше для образца с высоким содержанием олова. Так, конверсия изобутилена в выбранных условиях окисления, равная 70 мол. %, достигается на нем уже при 350°C , тогда как на втором образце ($\text{Sn/Sb}=\frac{1}{9}$) при этой же температуре она не превышает 20 мол. %. Однако выход метакролеина значительно выше при $\text{Sn/Sb}=\frac{1}{9}$ (60 мол. %), чем на образце $\text{Sn/Sb}=9$, где он не достигает 10 мол. %. Образец, обогащенный оловом, практически катализирует реакции глубокого окисления, тогда как на катализаторе, богатом сурьмой, конверсия олефина в продукты деструктивного окисления не выше 10 мол. % (при 450°C), этот катализатор селективен (до 90 мол. %) в образовании метакролеина.

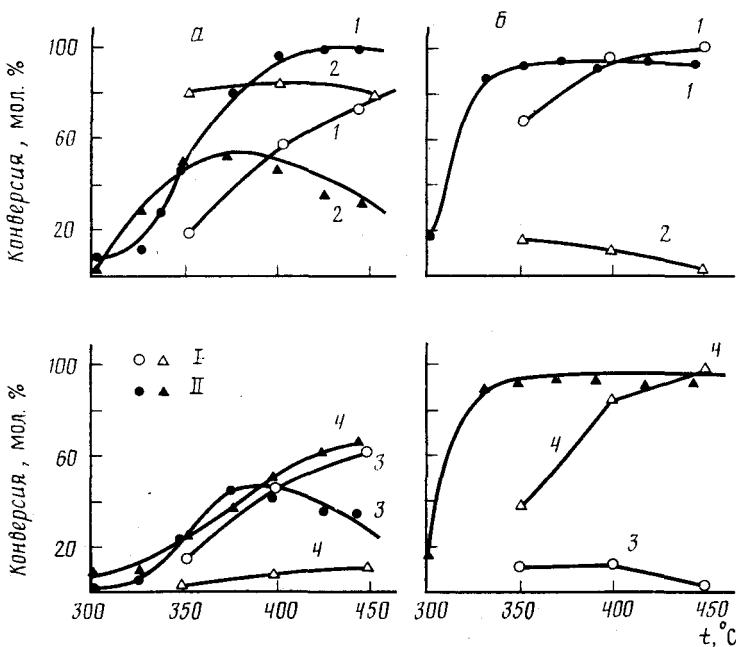


Рис. 3. Активность оловосурьмянных катализаторов ($\text{Sn}/\text{Sb}=1/9$ (а) и 9 (б)) в окислении изобутилена (3600 ч^{-1} , 5 мол. % изо- C_4H_8)
I – серия А (из металлических Sn и Sb); II – серия Б (из хлоридов Sn и Sb); 1 – суммарная конверсия изобутилена; 2 – селективность по метакролеину; 3 – конверсия в метакролеин; 4 – конверсия в оксиды углерода

Однако образец того же состава ($\text{Sn}/\text{Sb}=1/9$), но приготовленный из хлоридов металлов, значительно превосходит образец серии А по активности в реакциях глубокого окисления и заметно уступает по селективности мягкого окисления. Эти образцы существенно различаются и по фазовому составу, поверхность катализатора серии Б за счет возгонки оксидов сурьмы обогащена SnO_2 .

При сравнении образцов с одинаковым соотношением компонентов, приготовленных из разных исходных реагентов, выявляется, что образцы серии Б всегда активнее образцов серии А в окислении изобутилена и именно до CO_2 ; селективность по метакролеину на них значительно ниже за счет горения как изобутилена, так и образующегося метакролеина (на образце $\text{Sn}/\text{Sb}=9$ серии Б в исследуемом температурном интервале метакролеин в продуктах реакции не обнаруживается).

V. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Существенное различие в активности катализаторов, приготовленных разными способами, во многом объясняется различным характером катализитической поверхности, формирующейся в данных условиях синтеза катализаторов.

Обнаруженная авторами работ [8, 15, 27–30, 36, 37] высокотемпературная миграция сурьмы из объема кристаллической решетки к поверхности катализатора, скорость и результат которой существенно зависят от способа его приготовления, в частности от выбранных исходных Sn- и Sb-содержащих соединений, не может не повлечь за собой миграцию кислорода и далее перераспределение различных форм его на поверхности. Все

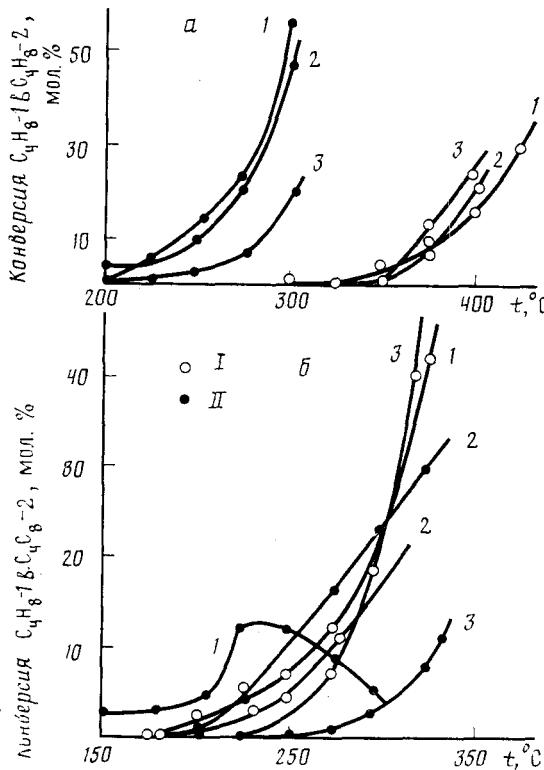


Рис. 4. Изомеризация бутена-1 в бутены-2 на оловосурьмяных катализаторах (3600 с^{-1} , 5 мол. % C_4H_8)
 а – $\text{Sn}/\text{Sb}=1/9$; б – $\text{Sn}/\text{Sb}=9$; I – серия А (из металлических Sn и Sb), II – серия Б (из хлоридов Sn и Sb); $t_{np}, ^\circ\text{C}$: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000

это должно вызвать изменение кислотно-основных характеристик поверхности катализатора и в конечном счете его каталитических свойств.

По мнению авторов работ [36, 37], высокая окисляющая способность образцов, приготовленных из хлоридов олова и сурьмы, заметно превышающая таковую для катализаторов из металлических Sn и Sb, определяется в значительной мере поверхностными кислотно-основными свойствами и объясняется их высокой поверхностной кислотностью.

В пользу этого говорит известный факт, что продукты глубокого окисления образуются на поверхностных центрах кислотной природы, зависящих в случае оловосурьмяных оксидных катализаторов от поверхностных катионов олова [7].

Высказанное предположение подтверждают и полученные в работах [36, 37] данные по изомеризации бутена-1 в бутены-2 (рис. 4). Изомеризующая способность образцов, полученных из хлоридов, выше, чем у катализаторов, приготовленных из металлов, и проявляется при более низких температурах. Эта разница особенно велика для состава $\text{Sn}/\text{Sb}=1/9$, в котором наблюдается, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, резкое различие и фазового состава.

Такие результаты находятся в согласии с данными работы [20], в которой сильная изомеризующая способность оловосурьмяных катализаторов, приготовленных из хлоридов металлов, объясняется увеличением количества кислотных центров Льюиса, образующихся при дегидратации поверхности. Это подтверждается и результатами исследования изомеризации бутена-1 в бутены-2 в окислительной атмосфере в отсутствие кисло-

рода в реакционной смеси [36, 41]. Опыты выполнены методом отклика. Олефин-воздушную смесь пропускали непрерывно с объемной скоростью 3600 ч^{-1} через катализатор. Через каждые полторы минуты (продолжительность анализа) анализировали продукты реакции. При достижении стационарного состояния подачу кислорода заменяли эквивалентным количеством азота для сохранения заданной объемной скорости потока. По результатам продолжающихся анализов продуктов реакции следили за откликом системы на удаление кислорода из газовой фазы. При достижении нового стационарного состояния включали подачу кислорода, выводя из системы азот. Анализы продуктов реакции прекращали после прихода системы вновь в стационарное состояние.

Катализаторы готовили прокаливанием при 800°С гидроксидов олова и сурьмы, полученных в одном случае действием концентрированной азотной кислоты на металлические Sn и Sb, в другом – воздействием аммиака на хлориды металлов.

Как видно из рис. 5, а в окислительной атмосфере (область I) наибольшее образование *цис*-бутена-2 имеет место на образцах, обогащенных оловом (кривые 1, 2). Различие активности катализаторов двух составов $\text{Sn/Sb}=1/9$ и 9 особенно велико для образцов, приготовленных из металлов (кривые 1, 3). Обращает на себя внимание, что после вывода кислорода из газовой смеси (область II) изомеризация бутена-1 в *цис*-бутен-2 на всех образцах прекращается. Последующая подача кислорода (область III) восстанавливает активность образцов состава $\text{Sn/Sb}=1/9$ до первоначального значения, а активность образцов, богатых оловом ($\text{Sn/Sb}=9$), немноголе достигает первоначальной величины.

В изомеризации бутена-1 в *транс*-бутен-2 (рис. 5, б) наиболее активными оказываются катализаторы с высоким содержанием сурьмы. Выход *транс*-бутена-2 заметно ниже, чем *цис*-изомера, и не зависит от наличия кислорода в реакционной смеси.

Анализируя полученные экспериментальные данные, а также результаты ранее выполненных исследований, авторы работ [36, 41] пришли к следующим заключениям.

На оловосурьмянных катализаторах в окислительной атмосфере бутен-1 подвергается изомеризации в *цис*- и *транс*-бутены-2, при этом выход *цис*-бутена-2 значительно превышает образование *транс*-изомера. В отсутствие кислорода в газовой смеси изомеризация бутена-1 в *транс*-бутен-2 продолжается практически без изменений, тогда как образование *цис*-бутена-2 полностью прекращается. Это определенно указывает на различные механизмы изомеризации бутена-1 в *цис*- и *транс*-бутены-2, в частности на обязательное участие в образовании *цис*-изомера слабоадсорбированного молекулярного кислорода.

Как следует из представленных экспериментальных данных, изомеризация бутена-1 в *цис*-бутен-2 осуществляется на каталитической поверхности, обогащенной оловом. Это хорошо видно при сравнении образцов, приготовленных из металлических олова и сурьмы и резко различающихся по составу ($\text{Sn/Sb}=1,9$ и 9). В первом случае конверсия бутена-1 в *цис*-бутен-2 наибольшая, во втором – в выбранных условиях эксперимента ($t=275^\circ\text{C}$) *цис*-изомер не образуется. На образце аналогичного состава ($\text{Sn/Sb}=1/9$), но синтезированного из хлоридов металлов, наблюдается образование *цис*-бутена-2. Однако это не противоречит сказанному. Необходимо иметь в виду, что, согласно данным физико-химических исследований [37], этот образец вследствие высокой скорости миграции сурьмы к поверхности и последующей возгонки сурьмы, не вошедшей в твердый раствор, оказывается относительно обогащенным оловом по сравнению с катализатором того же номинального состава, но приготовленного из металлических олова и сурьмы, где меньшая скорость миграции катионов

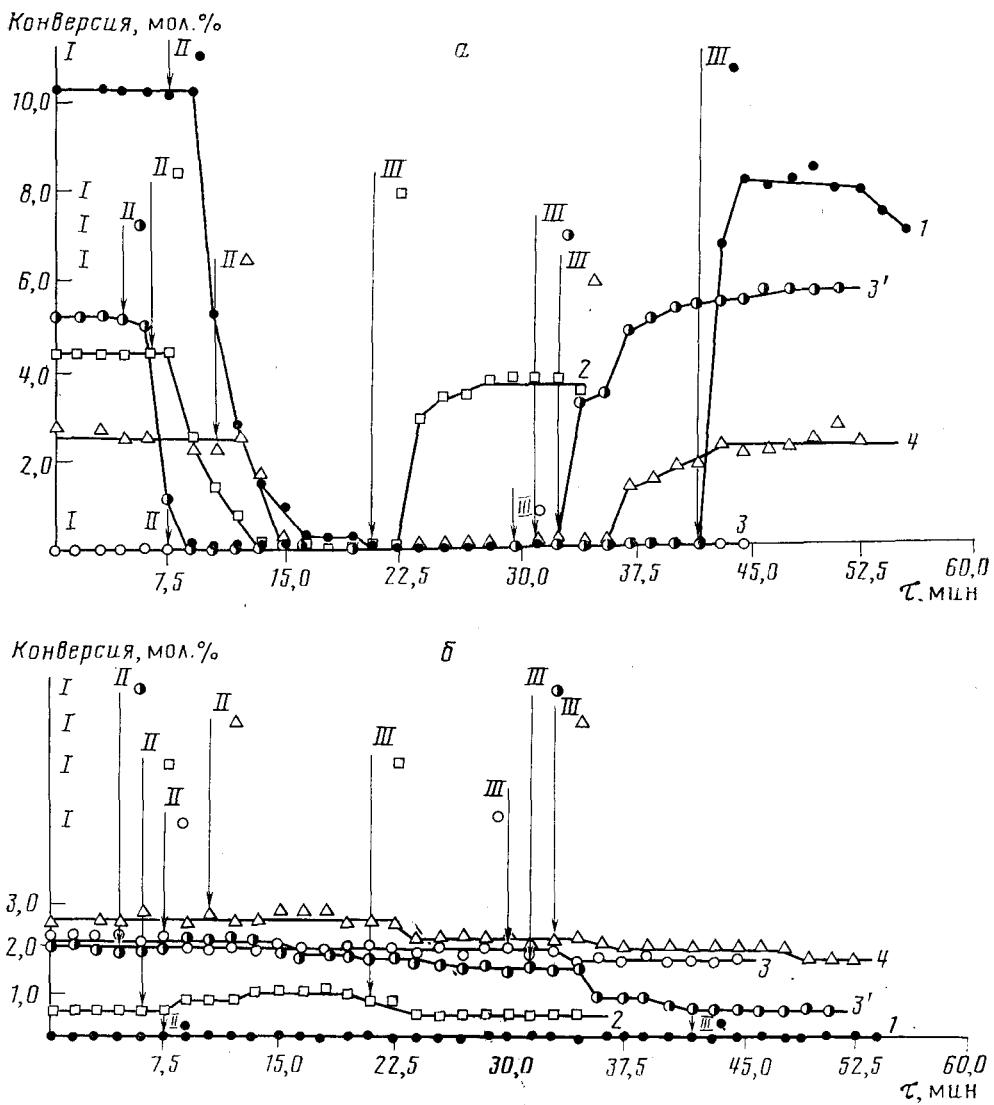


Рис. 5. Изомеризация бутена-1 в цис-бутен-2 (а) и транс-бутен-2 (б) на оловосурьмяных катализаторах
Sn/Sb: 1, 2 – 9; 3, 4 – 1/9; 1, 3 – из металлических Sn и Sb; 2, 4 – из хлоридов Sn и Sb; I, III – O_2 в газовой смеси; II – N_2 в газовой смеси

сурьмы из объема ограничивает возгонку и обеспечивает концентрирование сурьмы на поверхности. Поэтому указанные образцы различаются по способности к изомеризации бутена-1 в цис-бутен-2.

Обязательное присутствие в газовой фазе кислорода в сочетании с обогащенной оловом каталитической поверхностью при изомеризации бутена-1 в цис-бутен-2 указывает на ответственность именно ионов олова за слабо адсорбированный в молекулярной форме кислород. Этот вывод подтверждается и данными о высокой активности диоксида олова, а также оловосурьмяных катализаторов, поверхность которых обогащена оловом в результате определенных условий их синтеза, в реакциях глубокого окисления, требующих обязательного участия слабо связанного с поверхностью катализатора кислорода [11, 18, 22, 37, 42].

Анализ экспериментальных данных работ [36, 37] приводит также к заключению об ответственности катионов сурьмы за превращение бутена-1 в *транс*-бутен-2. Действительно, изомеризация бутена-1 в *транс*-бутен-2 идет на образце, богатом сурьмой ($\text{Sn/Sb}=1/9$), и совершенно не наблюдается на катализаторе с минимальным содержанием сурьмы ($\text{Sn/Sb}=9$). Это четко прослеживается для катализаторов, приготовленных из металлических олова и сурьмы и представляющих собой твердые растворы оксидов (рис. 5, б, кривые 1, 3). В случае образцов, синтезированных из хлоридов металлов, образование *транс*-изомера становится заметным даже при $\text{Sn/Sb}=9$. Это не является неожиданным, если учесть обогащение поверхности катализатора сурьмой вследствие миграции последней из объема кристаллической решетки.

Установленный факт ответственности ионов олова и сурьмы соответственно за *цис*- и *транс*-изомеризацию бутена-1 представляет определенный интерес. Известно, что реакция изомеризации бутена-1 предложена в качестве тестовой для определения общей кислотности оксидного катализатора [43]. В результате изучения кислотности оловосурьмянных катализаторов методом инфракрасной спектроскопии адсорбированных молекул амиака авторами работы [44] сделано заключение о том, что бренстедовская кислотность вызвана ионами сурьмы, льюисовская — обусловлена поверхностными координационно-ненасыщенными ионами олова. Принимая это во внимание и привлекая изложенные выше данные, можно рекомендовать реакции изомеризации бутена-1 в *цис*- и *транс*-бутены-2 в качестве тестовых соответственно на льюисовскую и бренстедовскую кислотность.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленного материала видно, что условия синтеза оловосурьмянных катализаторов играют настолько существенную роль в формировании их структуры и свойств, что нередко доминируют над химическим составом. Действительно, выбрав определенные исходные Sn- и Sb-содержащие реагенты, можно, воздействуя на скорость высокотемпературной миграции сурьмы из объема кристаллической решетки к поверхности, получить независимо от исходного соотношения компонентов образцы, похожие или наоборот резко отличающиеся по катализитическим свойствам: в одном случае высокоселективные катализаторы парциального окисления изобутилена в метакролеин, в другом — активные катализаторы глубокого окисления.

Данные о характере влияния способа и условий приготовления на свойства катализаторов позволяют выбрать оптимальный вариант их синтеза, который наиболее полно отвечал бы требованиям экономики, технологии, экологии. В случае оловосурьмянной оксидной системы, исходя из анализа экспериментального материала, наиболее рациональным способом приготовления катализаторов следует считать твердофазное высокотемпературное взаимодействие оксидов сурьмы с SnO . Указанный метод прост технологически, позволяет получить катализаторы с достаточно высокой активностью и избирательностью в реакциях мягкого окисления олефинов, свободен от токсичных и коррозионно-активных исходных реагентов и побочных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 864666 Великобритания. МКИ, С07С. В ОИ. Production of unsaturated aliphatic aldehydes / J. L. Barclay, I. R. Bethell, I. B. Bream, D. J. Hadley, D. G. Stewart, R. H. Jenkins, B. Wood; The Distillers Co Ltd. Заяв. 17.02.59; Опубл. 6.04.61.
2. Стroeева С. С., Гельбштейн А. И., Кулькова Н. В. и др. // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 3. С. 412.

3. Алхазов Т. Г., Беленъкий М. С., Алексеева Р. И. // Основы предвидения катализического действия / Тр. IV Междунар. конг. по катализу. М.: Наука, 1970. С. 232.
4. Секушова Х. З., Варташов А. А., Алхазов Т. Г., Беленъкий М. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 1. С. 102.
5. Кустова Г. Н., Тарасова Д. В., Оленькова И. П., Чумаченко Н. Н. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 744.
6. Herrmann J.-M., Portefaix J.-L., Forissier M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. N 6. P. 1346.
7. Mc Atee J. G. // Ibid. 1980. V. 76. P. 2762.
8. Pyke D. R., Reid R., Tilley R. J. D. // Ibid. V. 76. P. 1174.
9. Smith D. J., Bursill L. A., Berry F. J. // J. Solid State Chem. 1982. V. 44. P. 326.
10. Варташов А. А., Секушова Х. З., Мехтиев К. М., Алхазов Т. Г. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 792.
11. Лазукин В. И., Рубаник М. Я., Жигайлло Я. В., Курганов А. А. Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1967. 54 с.
12. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Ростеванов Е. Г. // Азерб. хим. журн. 1975. № 4. С. 10.
13. Wakabayashi K., Kamiya Y., Ohta N. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. V. 41. P. 2776.
14. Godin G. W., Mc Cain C. C., Porter E. A. // Proc. 4th Int. Congr. Catal. Moscow, 1968. Budapest: Akad. Kiado, 1971. V. 1. P. 271.
15. Portefaix L., Bussiere P., Forissier M., Figueras F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1652.
16. Рогинская И. Е., Дублин Д. А., Строева С. С. и др. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 1143.
17. Алхазов Т. Г. Дис. ... докт. хим. наук. Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1968.
18. Лемберанский Р. А., Ростеванов Е. Г., Анненкова И. Б. и др. // Азерб. хим. журн. 1974. № 4. С. 24.
19. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Бахшиева З. А. // Вопросы кинетики и катализа. Механизм и кинетика формирования катализатора / Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1986. С. 42.
20. Trifiro F., Sala F. // J. Catalysis. 1974. V. 34. N 1. P. 68.
21. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б. Влияние способа приготовления на свойства олово-сурьмяных катализаторов. М., 1983. 25 с. Деп. в ВИНТИ 21.03.84, № 1552-84.
22. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Поладов Ф. М. // Научные основы приготовления катализаторов: Тез. докл. всесоюз. совещ. Новосибирск, 1983. С. 47.
23. Будвиль И., Фигерас Ф., Форисье М. и др. // I. Каталитическая активность чистых и нанесенных металлов. II. Каталитическая активность ионов переходных металлов в комплексах и окисных матрицах / Тр. IV советско-франц. семинара по катализу. Тбилиси, 1978. С. 51.
24. Wakabayashi K., Kamiya Y., Ohta N. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1967. V. 40. N 9. P. 2172.
25. Crozat M., Germain J. E. // Bull. Soc. Chim. France. 1972. P. 3526.
26. Crozat M., Germain J. E. // Ibid. 1973. P. 1125.
27. Berry F., Smith D. // J. Catalysis. 1984. V. 88. N 1. P. 107.
28. Cox P. A., Egddell R. G., Harding C. et al. // Surface Sci. 1982. V. 123. N 2/3. P. 179.
29. Boudeville Y., Figueras F., Forissier M. et al. // J. Catalysis. 1979. V. 58. P. 52.
30. Cross Y., Pyke D. // Ibid. 1979. V. 58. P. 61.
31. Mc Atee J. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 2768.
32. Herniman H. J., Pyke D. R., Reid P. // J. Catalysis. 1979. V. 58. P. 68.
33. Зенаиди Н., Форманти М., Будель М. и др. // Тез. докл. V советско-франц. семинара по катализу. Лилль, 1980. С. 15.
34. Herrmann J. M., Portefaix J. L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. N 1. P. 51.
35. Фигерас Ф., Форисье М., Портфэ Ж. Л. и др. // Тез. докл. V советско-франц. семинара по катализу. Лилль, 1980. С. 8.
36. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Бахшиева З. А. Исследование влияния условий приготовления олово-сурьмяных оксидных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства. Баку, 1990. 27 с.–Деп. в АзНИИНТИ 24.12.90, № 1602-А3.
37. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Поладов Ф. М., Бахшиева З. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 5. С. 71.
38. Лемберанский Р. А., Гильберт Оргис Э. Р., Мехтиев К. М., Анненкова И. Б. // Азерб. хим. журн. 1977. № 6. С. 66.
39. Havigerst M. // J. Amer. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 2362.
40. NBS Circular. 1955. V. 539. N 5. P. 4.
41. Лемберанский Р. А., Анненкова И. Б., Поладов Ф. М., Бахшиева З. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 5. С. 51.
42. Гельбштейн А. И., Мищенко Ю. А., Нечипорук П. П., Гольдштейн Н. Д./Препринты докл. Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-катализитических реакций. М., 1974. Преп. 89.

43. Туаршева Г. О. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: АзИНЕФТЕХИМ, 1989.
44. Лемберанский Р. А., Поладов Ф. М., Анненкова И. Б., Даыдов А. А. ИК-спектро-
скopическое исследование поверхностных кислотных центров оловосурьмяного
катализатора. М., 1986. 6 с. — Деп. в ВИНИТИ 28.04.86. № 3102-В.

Азербайджанский индустриальный
университет им. М. Азизбекова
г. Баку

Tin-antimony ocsid's catalysts, conditions for the preparation and properties

Lemberanskii R. A., Annenkova I. B., Bachshieva Z. A.

Results on the studies of the influence of conditions for the preparation of tin-antimony catalysts on their phase composition and activity in the reactions of olefine oxidation have been examined. Particular attention has been paid to the influence of initial substances, methods of preparation and the temperature of annealing on the formation of the catalytic surface. The possibility of regulation of the properties of catalysts by varying the synthetic conditions has been shown. Scientific and practical importance of the information on the influence of the preparing conditions on the properties of the catalysts have been underlined.

The bibliography includes 44 references.