

УДК 542.943;546.881;546.776;543.422.27

К. ДОСУМОВ, А. К. УМБЕТКАЛИЕВ, Г. Е. ЕРГАЗИЕВА, И. Ф. ЛАТЫПОВ

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ ВАНАДИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методом ЭПР исследованы оксидные ванадий-молибденовые катализаторы. На спектрах ЭПР обнаружен сигнал с g – фактором 1.95 и $\Delta H \sim 150$ Гс, который принадлежит иону V^{4+} . Установлено, что введение в состав V-Mo/TiO₂ модифицирующих добавок приводит к изменению содержания иона V^{4+} . Также показано, что выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола симбатно зависит от концентрации иона V^{4+} .

Исследование процессов парциального окисления углеводородов в ценные кислородсодержащие продукты является актуальной задачей, решение которой связано как с общим прогрессом химической промышленности, так и органического катализа. Примером таких реакций может служить парциальное окисление углеводородов до малеинового ангидрида, фталевого ангидрида и др. [1]. Эффективность процесса получения малеинового ангидрида парофазным окислением бензола зависит от селективности применяемых катализаторов и от степени совершенства самого процесса – как стадии окисления, так и стадий выделения целевого продукта.

В работе [2] приведены результаты парофазного окисления бензола в малеиновый ангидрид на оксидах металлов (V, Mo, Mg, Al, Si, Ti, Zn и др.). Наиболее избирательными и достаточно активными оказались V-Mo катализаторы.

Нами изучено влияние добавок оксидов (Sb, W и P) на активность ванадий – молибденового катализатора, нанесенного на диоксид титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двух- и трехкомпонентные оксидные V-Mo катализаторы готовились путем смешивания растворов метаванадата, парамолибдата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана с последующим прокаливанием при 400°C в течение 4 часов. Фосфорсодержащие катализаторы готовились путем добавления ортофосфорной кислоты в раствор солей ванадия и молибдена смешением их с порошкообразным TiO₂.

Ванадий-молибденовые катализаторы с различными добавками были исследованы методом ЭПР.

Спектры ЭПР порошков снимали на радиоспектрометре JES-MEESR. Одинаковые (100 мг)

навески образцов записывали при одинаковом режиме настройки спектрометра. Полученные сигналы ЭПР представляли собой узкую одиночную линию.

Каталитическую активность катализаторов определяли на проточной установке в интервале температур 300-400°C при объемной скорости 15000 ч⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры ЭПР ванадий-молибденовых катализаторов. На ЭПР спектрах всех изученных катализаторов был обнаружен узкий сигнал с g -фактором равным 1.95 и $\Delta H \sim 150$ Гс. Согласно литературным данным [3-5], сигнал с g -фактором 1.95 отнесен к иону V^{4+} .

Как видно, интенсивности сигнала $g=1.95$ образцов катализаторов резко отличаются между собой. Интенсивность сигналов g -фактора модифицированных катализаторов сравнивали с интенсивностью сигнала g -фактора образца V-Mo/TiO₂, имеющего наименьшую величину и принятую за единицу (спектр 1).

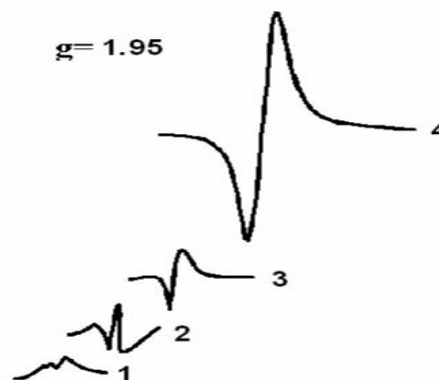


Рис. 1. ЭПР спектры образцов:

1-V-Mo/TiO; 3-V-Mo-W/TiO;
2-V-Mo-Sb/TiO₂; 4- V-Mo-P/TiO₂

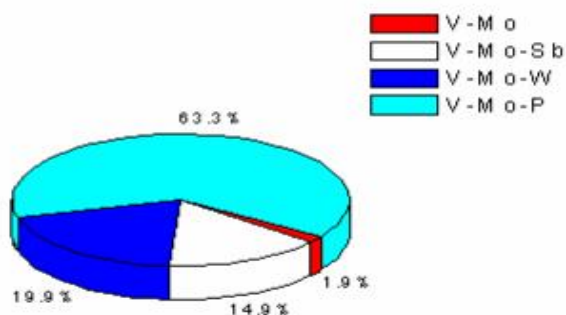


Рис. 2. Содержание иона V⁴⁺ на катализаторах

Содержание иона V⁴⁺ в катализаторах оценивали относительно интенсивности сигнала g-фактора V-Mo/TiO₂ катализатора. Введение в состав V-Mo/TiO₂ катализатора оксидов сурьмы, вольфрама и фосфора (спектры 2-4, соответственно) привело к значительному росту их интенсивности сигнала g-фактора.

В работах [6,7] авторами из данных ЭПР содержание иона V⁴⁺ на ванадиевых катализаторах с добавками хрома, вольфрама и молибдена судили по изменению интенсивности g-фактора.

Нами на основе сравнения относительной интенсивности сигнала g-фактора сурьма-, вольфрам-, фосфорсодержащих катализаторов и ванадий-молибденового катализатора было рассчитано содержание иона V⁴⁺ (рисунок 2). Как вид-

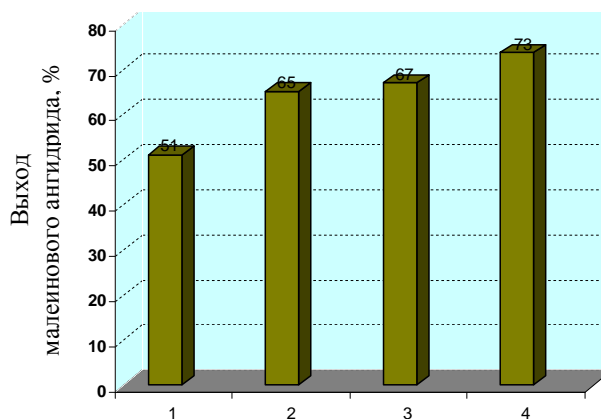


Рис. 3. Влияние добавок (Sb, W и P) на активность V-Mo/TiO₂ катализатора в реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид:

- 1- V-Mo/TiO₂; 3- V-Mo- W /TiO₂;
- 2- V-Mo- Sb/TiO₂; 4- V-Mo-P/TiO₂

но, на катализаторе, модифицированном сурьмой и вольфрамом, наблюдается повышение содержание иона V⁴⁺ до (15-20%).

Наибольшее содержание иона V⁴⁺ (63,3%) обнаруживается на ванадий-молибденовом катализаторе, модифицированном фосфором.

В работе [8] показано, что введение молибдена в V₂O₅/TiO₂ катализатор способствует переходу иона V⁵⁺ в ион V⁴⁺ с образованием твердых растворов. По данным [9] ион V⁴⁺ является активным центром превращения ароматических

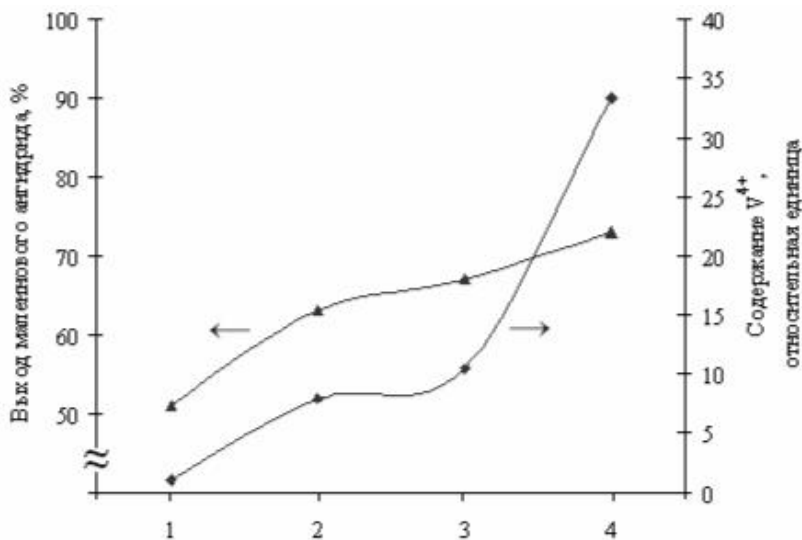


Рис. 4. Зависимость выхода малеинового ангидрида и интенсивности ЭПР сигнала иона V⁴⁺ от вводимых добавок в ванадий-молибденовые катализаторы:

- 1- V-Mo/TiO₂; 3- V-Mo- W /TiO₂;
- 2- V-Mo- Sb/TiO₂; 4- V-Mo-P/TiO₂

углеводородов и активность катализатора зависит от концентрации ионов V^{4+} .

В следующей серии экспериментов активность ванадий-молибденовых катализаторов с различными добавками оксидов металлов была исследована в реакции парциального окисления бензола в малеиновый ангидрид при 370°C , объемной скорости 15000 ч^{-1} и концентрации бензола в исходной смеси воздуха равной $24,9 \text{ г/м}^3$.

Как видно из рисунка 3, введение добавок в состав ванадиймолибденового катализатора увеличивает выход малеинового ангидрида. Наибольший выход малеинового ангидрида – 73% наблюдается на катализаторе содержащем фосфор.

Сопоставление полученных нами интенсивностей ЭПР сигналов иона V^{4+} с активностью катализаторов показывает, что между этими величинами наблюдается симбатная зависимость (рисунок 4). Видно, что по мере увеличения содержания ионов V^{4+} в составе ванадий-молибденового катализатора с модифицирующими добавками повышается выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола.

Таким образом, методом ЭПР установлено, что активным центром превращения бензола в малеиновый ангидрид на ванадий-молибденовых катализаторах является ион V^{4+} . Введение добавок оксидов сурьмы, вольфрама и фосфора способствует увеличению содержания иона V^{4+} на катализаторе и тем самым увеличивает выход малеинового ангидрида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. Изд. «Химия», 1976.
2. Кимхай О.Н., Поповский В.В., Борсков Г.К. Каталитические свойства оксидов металлов IV периода периодической системы в отношении окислительных реакций: III Окисление бензола // Кинетика и катализ. т.12. вып.2. 1971. С. 261-270.
3. Зажигалов В.А., Белоусов В.М., Ладвиг Г., Комашко Г.А., Пятницкая А.И. $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – предшественник активных ванадийфосфорных катализаторов // Украинский. т. 54. №1. 1988. С.35-39.
4. Шашкин Д.П., Ширяев П.А., Кутырев М.Ю., Крылов О.В. Особенности влияния ионов ванадия на процесс формирования оксида молибдена в предреакционных условиях // Кинетика и катализ. т. 34. №2. 1993. с.341-346
5. Гаросова Д.В., Козлова Г.А., Яковлева Т.Н., Выходцева К.И., Аветисов А.К. Приготовление оксидного ванадийфосфорного катализатора с использованием интеркалированных соединений // Кинетика и катализ. т.40. №2. 1999. С.302-308.
6. Кутырев М.Ю., Марголис Л.Я., Староверова И.Н., Фирсова А.А. Модифицирование катализаторов окисления / ВИНТИ. Итоги науки и техники, серия Кинетика и катализ. т. 23. 1990. с.94-97
7. Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Пармон В.Н. Влияние условий термообработки оксидных молибдентитановых и ванадиймолибдентитановых катализаторов на формирование пористой структуры // Кинетика и катализ. т.43. №4. 2002. С.621-627.
8. Wataru Ueda, Damien Vitry, Tomokazu Katou. Crystalline Mo-V-O based complex oxides as selective oxidation catalysts of propane // Catalysis Today. vol. 99. №1-2. 2005. p.43-49.
9. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Взаимодействие углеводородов с катализаторами парциального окисления // Успехи химии. т.67. №12. 1998. С. 1175-1183.

Резюме

Титан тотыгына отыргызылган ванадий-молибденді катализаторлар ЭПР әдісі арқылы зерттелді. ЭПР спектрлерінде V^{4+} ионына қатысты ДН ~ 150 Гс және g-факторы 1,95 сигналы байқалды.

V-Mo/TiO₂ катализаторының құрамына модифицирлеуші коспалар (Sb, W және P) енгізгенде, катализатор құрамындағы V^{4+} ионының мөлшері өзгеретіні анықталды. Сондай-ақ, бензолдың малеин ангидридіне дейін парциалды тотығу реакциясында, малеин ангидридті шығымының катализатор құрамындағы V^{4+} ионының концентрациясына оң тәуелді екендігі көрсетілді.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы
Поступила 24.10.2007 г.