

УДК 544.47

С.В. Халамейда<sup>1</sup>, Н.Д. Коновалова<sup>1</sup>, В.О. Зажигалов<sup>1</sup>, В.І. Зарко<sup>2</sup>

## ГІДРОТЕРМАЛЬНЕ МОДИФІКУВАННЯ ВАНАДІЙ-МОЛІБДЕН-ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ПРОПАНУ

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: svkhal@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено вплив умов гідротермальної обробки (ГТО)  $V_2O_5$ - $MoO_3$  каталізаторів звичайним та мікрохвильовим нагріванням на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості. Перетворення, які відбуваються у системі, вивчено за допомогою рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії, адсорбції азоту, вимірювання електропровідності. Активність V-Mo-O зразків у реакції окиснювального дегідрування пропану зростає в ряду ГТО-300 °С > ГТО-350 °С > ГТО-250 °С у відповідності зі зміною їх електропровідності  $G \cdot 10^{-5}$ : 11 > 6 > 1 См/м.

**Ключові слова:**  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ , твердий розчин, гідротермальне модифікування, електропровідність, дегідрування пропану

### ВСТУП

Змішані оксиди в системі  $V_2O_5$ - $MoO_3$  з різним співвідношенням компонентів є основою каталізаторів парціального окиснення та окиснювального дегідрування багатьох класів органічних сполук [1, 2]. Зокрема, каталізатори селективного окиснення метанолу до формальдегіду, бензолу до малеїнового ангідриду та інших процесів перспективними є контакти, що містять 20–30 мол. % триоксиду молібдену. Цей склад відповідає одній з областей каталітичної активності V-Mo-O-системи, що обумовлена утворенням твердого розчину заміщення ванадію на молібден [1–4] з максимальною енергією зв'язку ґраткового кисню [5], але з мінімальною – для хемосорбованого  $O_2$  [6]. Відомо також, що нанесені оксиди ванадію та молібдену належать до найбільш ефективних каталізаторів окиснювального дегідрування (ОДГ) пропану з виходом пропілену 30–35 мол. % на кращих зразках [7–10]. Однак на масивних оксидах вихід пропілену не перевищує 10–18 мол. %, хоча ці ж  $V_2O_5$  та  $MoO_3$  каталізатори ефективно перетворюють олефіни й ароматичні вуглеводні в альдегіди, ангідриди та кислоти послідовним

окиснювальним дегідруванням молекул при збереженні їх подвійних зв'язків [11–16]. Як показано в роботі [17], ефективність як індивідуальних  $V_2O_5$  та  $MoO_3$ , так і їх композиції в процесі ОДГ пропану може бути підвищена механохімічною активацією в різних середовищах.

Останнім часом отримав розвиток гідротермальний метод синтезу каталізаторів, хоча його використання для приготування V-Mo-оксидних композицій обмежено декількома публікаціями [16, 18–21]. Зокрема, в роботі [16] гідротермальна обробка (ГТО) застосована для одержання V-Mo змішаних оксидів з амонійних, сульфатних та оксалатних солей і показано, що цей метод, порівняно з традиційним випарюванням суміші солей з наступним їх терморозкладом [3, 15], сприяє підвищенню як активності, так і селективності отриманих каталізаторів в процесі окиснення пропану до акрилової кислоти. Слід зазначити, що систематичні дослідження впливу ГТО на властивості V-Mo-O каталізаторів в літературі відсутні.

Тому в представленій роботі вивчено закономірності та особливості гідротермального модифікування структури, фізико-

хімічних та каталітичних властивостей оксидних ванадій-молібденових композицій, одержаних з грубодисперсних порошків.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктом дослідження вибрана V-Mo-O композиція у вигляді непоруватих грубодисперсних кристалічних оксидів  $V_2O_5$  й  $MoO_3$  з питомою поверхнею 4 та  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ , відповідно, та розміром зерен – 0.5–1.5 мкм (згідно з гранулометричними вимірюваннями). Вихідний зразок готувався шляхом ретельного розтирання компонентів зі співвідношенням  $V/Mo = 0.7 : 0.3$  в агатовій ступці. Після цього отримана суміш диспергувалась у воді з розрахунку 5 г твердої фази на 10 мл води. Гідротермальна обробка дисперсії здійснювалась двома способами: 1) звичайним – в лабораторному автоклаві з нержавіючої сталі з кварцовими пробірками при конвективному нагріванні в інтервалі температур 200–350 °C протягом 3 год (надалі іменується як ГТО); 2) мікрохвильовим нагріванням в реакторі NANO-2000 (Plazmotronica, Польща) при 200–300 °C протягом 0.5 год (МХвО). Для порівняння композиція такого ж складу була одержана стандартним методом, тобто осадженням із суміші розчинів метаванадату та парамолібдату амонію хлоридною кислотою з наступною сушкою осаду при 180 °C та термообробкою (ТО) при 550 °C протягом 5 год [3].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проведено на дифрактометрі ДРОН-4 з  $CuK_{\alpha}$ -випромінюванням в однакових умовах, що дозволило оцінити тенденцію зміни абсолютних інтенсивностей рефлексів в ряду досліджених зразків. Спектри FTIR записано в області  $4000\text{--}450 \text{ см}^{-1}$  на спектрометрі “Spectrum-One”, фірма “Perkin-Elmer” (таблетки з KBr в співвідношенні 1 : 20). Питома поверхня розрахована методом BET з ізотерм адсорбції азоту. Вміст  $V^{4+}$  в зразках визначено спектрофотометричним методом після розчинення наважки в сульфатній кислоті та додаванні надлишку розчину перманганату калію [22, 23]. Електропровідність зразків на постійному струмі вимірювалась за допомогою універсального вольтметра В7-26. При цьому використовувалась стандартна комірка для діелектричних вимірювань твердих та в'язких

зразків ЯВ-1 (виробництво Ангарського ОКБ, Росія).

Каталітичні випробування в процесі ОДГ пропану були проведені в проточній установці з кварцовим трубчастим реактором з внутрішнім діаметром 5 мм та довжиною 30 мм. Наважка каталізатора з розміром гранул 0.5–0.25 мм складала 0.31 г. Температура пічки, в якій нагрівався реактор, контролювалась за допомогою термопари, що закріплювалась на стінці реактора на середині висоти шару каталізатора. Реакційна суміш містила 5 мол. %  $C_3H_8$ , 2.5 об. %  $O_2$  в гелії (співвідношення – 5 / 2.5 / 92.5). Вуглеводневі продукти реакції аналізувались на хроматографічній колонці, заповненій силікагелем марки МСК (фракція 0.1–0.2 мм), за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора. Час контакту реакційної суміші з каталізатором – 2.5 с. Перед початком вимірювань каталізатори витримувались протягом 2 год в току реакційної суміші при 250 °C. Потім температура реактора підвищувалась кожну годину на 50 °C до 650 °C. Матеріальний баланс зводився по продуктах, які містять вуглець. Крім  $C_3H_6$ ,  $CO$  й  $CO_2$ , основними були також продукти деструкції пропану –  $CH_4$  та  $C_2H_4$  (надалі позначені як  $C_xH_y$ ).

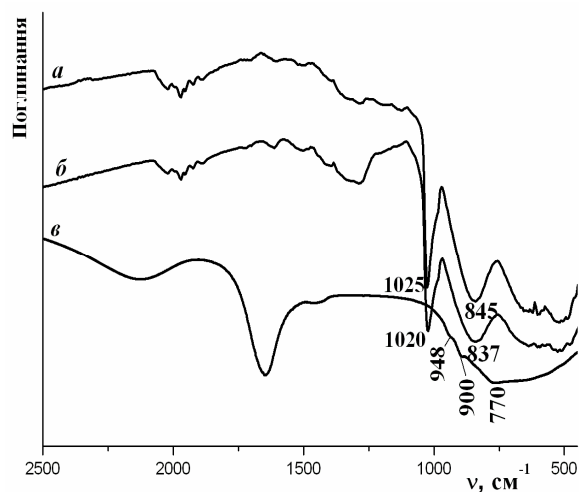
#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Кристалічна структура.** Під час ГТО та МХвО фазовий склад V-Mo-O композиції в основному зберігається, але кристалічна структура компонентів зазнає помітних змін, причому більш значних, ніж в результаті аналогічного модифікування індивідуальних оксидів ванадію та молібдену. Так, за даними РФА, спостерігаються такі трансформації:

1) на дифрактограмах змішаних оксидів після їх ГТО при 200–350 °C з'являються рефлекси, характерні для метастабільної модифікації  $MoO_3$  з міжплощинними відстанями  $d = 0.904\text{--}0.906$ ,  $0.454\text{--}0.457$  і  $0.344 \text{ нм}$  [3, 15]; вірогідно, що ця форма триоксиду молібдену стабілізується наявними в системі йонами ванадію, на можливість чого вказано в роботах [3, 24];

2) спостерігається значне зміщення положення деяких рефлексів пентаоксиду ванадію у порівнянні з вихідним  $V_2O_5$  (табл. 1): наприклад, величини міжплощинних відстаней

*d* для індивідуального оксиду ванадію складають 0.576 й 0.438 нм, в той час як для композиції, гідротермально-модифікованої при 300–350 °С, – 0.569 та 0.433 нм, відповідно; останнє – ознака утворення твердого розчину заміщення ванадію на молібден в ґратці орторомбічного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1, 3, 17, 21]; як відомо [2, 3, 17, 21], під час твердофазної взаємодії такий розчин формується в області температур 600–700 °С [2, 3, 17, 26]; в нашому випадку при ГТО він виникає вже при 250–350 °С (в той же час, в результаті МХвО, можливо внаслідок її невеликої тривалості, цього не відбувається); спектри FTIR для цих зразків, а саме – відсутність в них смуг поглинання (с.п.) MoO<sub>3</sub> та синхронне зміщення с.п. ванадильних груп V=O з 1025 до 1020 см<sup>-1</sup> й с.п. місткових груп – V–O–V– з 845 до 837 см<sup>-1</sup>, у відповідності до літературних даних [1, 2, 21], можуть бути підтвердженням взаємодії компонентів шляхом утворення твердого розчину (рис. 1, *a*, *б*).



**Рис. 1.** ІЧ-спектри вихідної суміші V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> (*a*), після ГТО 350 °С (*б*), та розчину, що утворюється після ГТО суміші при 350 °С (*в*)

**Таблиця 1.** Деякі міжплощинні відстані (нм) для вихідних оксидів ванадію та молібдену та модифікованих V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> композицій

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub> ромб.	MoO <sub>3</sub> гекс.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> ГТО 250	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> ГТО 300	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> ГТО 350	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> МХвО 250
		0.921	0.906	0.904	0.904	
0.576	0.683		0.683	0.681	0.680	0.691
		0.456	0.453	0.454	0.455	0.457
0.438 (010)			0.434	0.433	0.433	0.437
0.409			0.405	0.405	0.405	0.408
	0.381		0.378	0.379	0.378	0.381
	0.346	0.345	0.344	0.344	0.344	0.346
0.340 (110)			0.338	0.339	0.339	0.340
	0.326		0.324	0.324	0.323	0.325
	0.300	0.304	0.300	0.302	0.302	0.300

3) для гідротермально-оброблених композицій характерно суттєве зниження інтенсивності всіх рефлексів на дифрактограмах, причому сильніше для пентаоксиду ванадію; в табл. 2, як приклад, подано величини відносної інтенсивності піків для зразка, модифікованого при 350 °С, а також інтенсивності, розраховані за правилом адитивності з даних для індивідуальних оксидів, підданих аналогічній обробці: видно, що спостерігаються значні розбіжності цих величин; очевидно, головною причиною вказаних розбіжностей є помітне розчинення в гідротермальних умовах досліджуваних оксидів

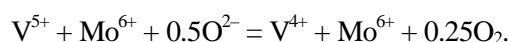
у воді [25] з наступною реконденсацією гідрокомплексів металів в аморфному стані на поверхні кристалітів [26]. Важливо, що відбувається також зменшення співвідношення інтенсивностей від базальної (010) та бокової площин I<sub>010</sub>/I<sub>110</sub> (110) для пентаоксиду ванадію з 2.2 (вихідна суміш) до 1.5–1.8 для модифікованих зразків. Аналогічний результат, який свідчить про структурування в напрямку бокової площини 110, отримано також під час механохімічної обробки у воді [17].

Очевидно, саме за рахунок часткового розчинення первинних кристалітів зменшується їх розмір. Наприклад, як видно з табл. 3

(стовпчик 3), при підвищенні температури ГТО та МХвО зменшується розмір кристалітів пентаоксиду ванадію  $D_{V_2O_5}$ , розрахованого з рентгенографічних даних. Про розчинення оксидів свідчать також забарвлення рідкої фази після ГТО та МХвО, а також її ІЧ-спектри, приклад якого представлено на рис. 1, в. Видно, що в спектрі рідкої фази після ГТО, крім с.п., характерних для рідкої води (2120, 1646 та  $700\text{ см}^{-1}$ ) [27], присутні с.п. при 948, 900 та  $770\text{ см}^{-1}$ . Перші дві з них можна віднести до розчинних форм оксиду молібдену, а третю – до оксиду ванадію [28].

Виходячи з вищенаведеного (формування обмеженого твердого розчину на основі  $V_2O_5$ ),

логічним є факт помітного збільшення концентрації йонів  $V^{4+}$  в змішаних оксидах після їх ГТО та МХвО (табл. 3). При цьому відновлення оксиду молібдену не відбувається, що узгоджується з результатами роботи [23]. Показово також, що ГТО чистого пентаоксиду ванадію не супроводжується утворенням додаткової кількості  $V^{4+}$ , про що свідчать наші дані та результати багатьох робіт, узагальнених в [25]. збільшення вмісту  $V^{4+}$  може бути ще одним підтвердженням заміщення ванадію на молібден з виділенням найбільш слабо зв'язаного ґраткового кисню за схемою [4]:



**Таблиця 2.** Порівняння відносних інтенсивностей деяких рефлексів для зразка, одержаного ГТО  $V_2O_5$ - $MoO_3$  композиції при  $350\text{ }^\circ\text{C}$

Міжплощинні відстані $d$ , нм	Фаза	$I_{\text{екс}}$ , %	$I_{\text{розр}}$ , %
0.680	$MoO_3$	83	61
0.569	$V_2O_5$	5	23
0.433 (010)	$V_2O_5$	19	73
0.405	$V_2O_5$	4	27
0.378	$MoO_3$	14	45
0.435 (110)	$MoO_3$	100	100
0.3385	$V_2O_5$	13	42
0.323	$MoO_3$	9	47
0.286	$V_2O_5$	7	61
0.2295	$MoO_3$	65	61

$I_{\text{екс}}$  та  $I_{\text{розр}}$  – відносні інтенсивності рефлексів, що одержані експериментальним шляхом та розраховані за правилом адитивності

**Таблиця 3.** Вплив ГТО и МХвО на деякі властивості V-Мо-О композиції

Умови обробки	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{V_2O_5}$ , нм	Вміст $V^{4+}$ , атом. %	$G \cdot 10^5$ , $\text{См}/\text{м}$
1	2	3	4	5
вихідний зразок	3.2	29.0	3.0	0.2
ГТО $200\text{ }^\circ\text{C}$	5.0	27.8	3.8	–
ГТО $250\text{ }^\circ\text{C}$	5.4	27.4	5.7	1.0
ГТО $300\text{ }^\circ\text{C}$	6.3	26.5	9.8	11.5
ГТО $350\text{ }^\circ\text{C}$	5.1	27.3	8.1	6.0
МХвО $170\text{ }^\circ\text{C}$	7.2	25.9	–	–
МХвО $200\text{ }^\circ\text{C}$	8.1	25.8	3.5	–
МХвО $250\text{ }^\circ\text{C}$	9.4	25.0	6.1	7.7
МХвО $300\text{ }^\circ\text{C}$	6.9	26.4	7.2	5.4
$V_2O_5$ ГТО $300\text{ }^\circ\text{C}$	2.2	29.5	3.3	0.1

$D_{V_2O_5}$  – розмір кристалітів  $V_2O_5$ , розрахований в напрямку площини (110) за формулою Шеррера

Таким чином, формування твердого розчину супроводжується виникненням в твердій фазі пари йон  $V^{4+}$  – аніонна (киснева) вакансія, що спричинює суттєве збільшення (на

порядок) електропровідності  $G$  модифікованих композицій (табл. 3). Очевидно, саме можливість перебігу процесу за наведеною схемою й обумовлює підвищені значення  $G$  у порівнянні з

індивідуальними  $V_2O_5$  та  $MoO_3$ . Слід додати, що такий механізм виникнення електропровідності в пентаоксиді ванадію описано авторами [29, 30], а в роботі [31] обговорено її зв'язок з каталітичними властивостями V-Mo-оксидних композицій.

#### Дисперсність та порувата структура.

Питома поверхня композицій в результаті ГТО та МХВО помітно збільшується, причому в другому випадку це зростання суттєвіше (табл. 3), що характерно для мікрохвильового модифікування [32, 33]. В той же час, як до так і після обробок зразки є непоруватими порошками (знаходяться у вільно-дисперсному стані), про що свідчать ізотерми адсорбції-десорбції, а саме – відсутність на них капілярно-конденсаційного гістерезису (рис. 2).

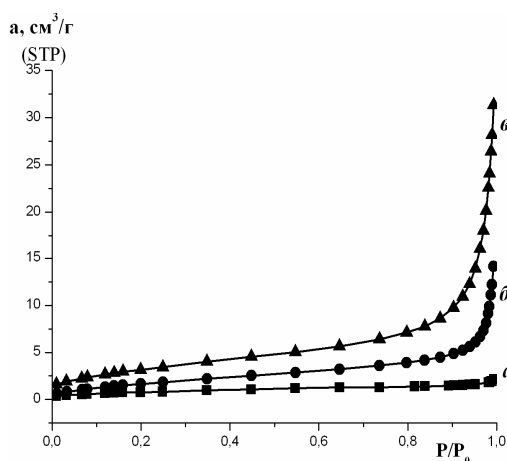


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту, одержані для вихідної суміші оксидів (а), й зразків, модифікованих шляхом ГТО при 300 °С (б) та МХВО при 250 °С (в)

При цьому ізотерма, отримана для вихідної суміші (крива а) належить до типу II за класифікацією IUPAC [26]. З іншого боку, на ізотермах для модифікованих зразків (криві б, в) є різкий підйом при відносному тиску адсорбату (азоту), близькому до 1. Він може бути обумовлений конденсацією азоту між вільно упакованими частинками оксидів. Таким чином, дифузійні обмеження, пов'язані з поруватістю, не повинні впливати на перебіг каталітичних процесів.

**Каталітичні властивості.** Випробування в реакції ОДГ пропану в діапазоні температур 250–650 °С показало, що для  $MoO_3$  ступінь перетворення пропану  $X_{C_3H_8}$  невелика (рис. 3 а)

й слідові кількості пропілену при 100 %-ній селективності аналізуються тільки при 450 °С (рис. 3 б). Вище 500 °С з'являються продукти повного окиснення пропану – CO й  $CO_2$ , кількість яких при підвищенні температури монотонно зростає та, відповідно, знижується селективність за пропіленом  $S_{C_3H_6}$ . Максимальний вихід пропілену  $Y_{C_3H_6}$  при 650 °С не перевищує 6 мол. %.

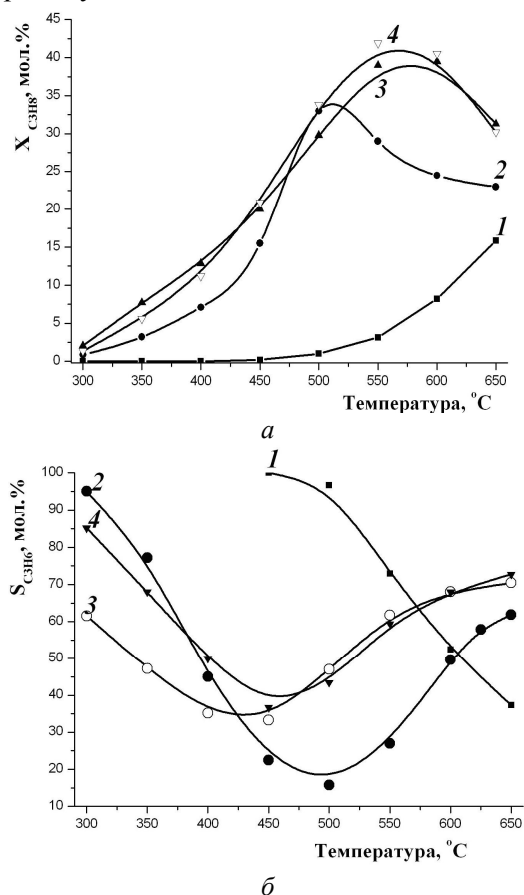


Рис. 3. Криві залежності перетворення пропану (а) та селективності утворення пропілену (б) на зразках:  $MoO_3$  вихідний – 1,  $V_2O_5$  вихідний – 2,  $V_2O_5$ –  $MoO_3$  – ТО 550 °С – 3,  $V_2O_5$  –  $MoO_3$  ГТО 350 °С – 4

На відміну від  $MoO_3$ , для  $V_2O_5$  та всіх модифікованих зразків композиції реакція починається при 300–350 °С (приклад – на рис. 3 а, криві 2–4), причому при більшому ступені перетворення пропану  $X_{C_3H_8}$ , який з підвищенням температури досить різко зростає й проходить через максимум при 500–600 °С. Основні продукти реакції при низькій температурі – пропілен, CO й  $CO_2$ . З ростом температури селективність за пропіленом знижується

(рис. 3 б, криві 2–4), проходить через мінімум, який знаходиться при різній температурі, але відповідає максимуму утворення продуктів повного окиснення, та знову зростає (пропорційно зменшенню селективності за оксидами вуглецю  $S_{COx}$ ) в області вище 500 °С.

Такий характер залежності селективності утворення пропілену від температури реакції можна пояснити зміною механізму ОДГ пропану з низько- до високотемпературного, як це описано в роботі [34]. Всупереч тому, що енергія зв'язку С–Н в молекулах нерозгалужених алканів на 15–20 ккал/моль перевищує енергію зв'язку С–С, при низьких температурах дегідрування в присутності кисню (300–400 °С), в продуктах реакції переважають не продукти розпаду алканів на молекули з меншим числом атомів вуглецю, а алкени, оскільки останні є проміжними продуктами повного окиснення алканів за низькотемпературним механізмом [34]. При підвищенні температури кількість продуктів повного окиснення зростає та, відповідно, знижується кількість утворених алкенів аж до температури досягнення переходу реакції на високотемпературний механізм, вище якої знову збільшується селективність за алкенами. В той же час, характер експериментально отриманої залежності селективності за продуктами від температури процесу може бути обумовлений зміною фазового складу каталізаторів під час реакції та збільшенням експозиції бокової площини  $V_2O_5$ , на що вказує зменшення  $I_{010}/I_{110}$ . Наприклад, відомо, що саме на боковій площині  $V_2O_5$  відбуваються процеси окиснювального дегідрування вуглеводнів [2, 13, 14, 20]. Як і механохімічно-модифіковані композиції [17], зразки отримані гідротермальним та мікрохвильовим методами, після каталізу мають у складі фази  $V_2MoO_8$  та  $V_2MoO_{7.5}$  як основні (друга фаза містить  $V^{4+}$  йони). Саме зв'язок V–O–Mo, який є у вказаних сполуках, відповідає за каталітичні властивості ванадій-молібденових оксидних композицій при ОДГ пропану [9]. Слід додати, що у вихідній суміші в результаті каталізу утворюється фаза діоксиду ванадію  $VO_2$ .

На підтвердження вищенаведеного на рис. 4 наведено температурну залежність кількості кисню (в мол. %), витраченого в процесі ОДГ пропану на утворення  $C_3H_6$ ,  $CO$  й  $CO_2$ ,

розрахованого з рівнянь відповідних реакцій. З цих даних видно, що каталітична реакція починається при температурі вище 300 °С та супроводжується помітною витратою кисню реакційної суміші. Крім того, наприклад, при температурі 350 °С ряд активності гідротермальномодифікованих зразків виглядає наступним чином: ГТО-300 °С > ГТО-350 °С > ГТО-250 °С, що корелює з величиною їх електропровідності  $G \cdot 10^{-5}$ , яка дорівнює 11.5, 6 та 1 См/м, відповідно (табл. 3, стовпчик 4). В той же час, каталізатори, піддані МХВО, не вкладаються в таку залежність: наприклад, для зразка, модифікованого шляхом МХВО при 250 °С, реакція починається тільки при 400 °С. Спостерігається також максимум на кривих витрати кисню, який зміщується в область більш високих температур в такому порядку: ГТО-300 °С < ГТО-250 °С < МХВО-250 °С < ГТО-350 °С. Температура максимуму останнього зразка цього ряду є максимальною – 500 °С та співпадає з температурою максимуму для вихідного  $V_2O_5$  й композиції, відпаленої при 550 °С. Характерно, що для зразків, модифікованих шляхом ГТО та МХВО, наявний також другий, розмитий максимум в області 600 °С. Величина першого максимуму знаходиться в межах 2.7–4.7 об. % кисню, тобто більше концентрації кисню у вихідній реакційній суміші. При досягненні температури 600–650 °С вміст кисню в продуктах реакції спадає нижче 2.5 об. % (рис. 4).

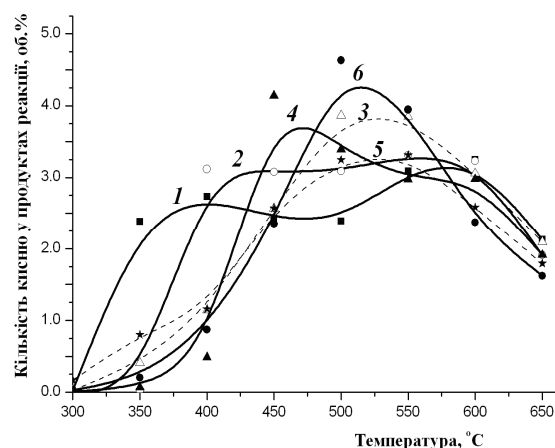


Рис. 4. Кількість кисню, який витрачається на утворення продуктів в залежності від температури процесу при використанні модифікованих зразків: ГТО 300 – 1, ГТО 250 – 2, ГТО 350 – 3, МХВО 250 – 4, ТО 550 °С – 5,  $V_2O_5$  – 6

З наведеного вище можна зробити висновок, що в процесі активації каталізаторів в реакційній суміші та підвищенні температури реакції до 600 °С частина продуктів утворюється за рахунок кисню каталізаторів, що призводить до часткового відновлення останніх, що і було підтверджено за допомогою рентгенофазового аналізу вико-

ристанних каталізаторів (на це вказано вище). При цьому, незалежно від умов модифікування V–Mo–O композицій, величини селективності утворення пропілену  $S_{C_3H_6}$  та його виходу  $Y_{C_3H_6}$ , які досягаються при 600–650 °С, дуже близькі для всіх випробуваних зразків (табл. 4).

**Таблиця 4.** Дані каталітичного випробування\* модифікованих  $V_2O_5$ - $MoO_3$  каталізаторів

Умови модифікування	Температура реакції, °С	Селективності утворення продуктів реакції, $S$ мол. %				Конверсія $C_3H_8$ , $X$ мол. %	Вихід $C_3H_6$ , $Y$ мол. %
		$C_xH_x$	CO	CO <sub>2</sub>	$C_3H_6$		
ТО, 550 °С	600	9.5	15.4	10.1	65.0	38.0	24.7
	650	11.2	12.7	8.1	68.0	30.3	20.6
ГТО, 350 °С	600	3.3	17.6	11.1	68.0	40.5	27.5
	650	3.2	11.8	12.2	72.8	30.2	22.0
ГТО, 300 °С	600	5.4	16.0	10.5	68.1	45.6	31.1
	650	5.6	11.5	9.1	73.8	34.8	25.7
ГТО, 250 °С	600	5.8	19.1	9.9	65.2	43.4	28.3
	650	6.1	11.9	9.0	73.0	30.0	21.9
МХвО, 250 °С	600	4.6	17.8	12.4	65.2	38.8	25.3
	650	5.8	16.5	10.1	67.6	27.0	18.3

\* Реакційна суміш – 5 об. %  $C_3H_8$ , 2.5 об. %  $O_2$  у гелії.  $C_3H_8 : O_2 = 2 : 1$ . Час контакту 2.5 с

Вихід пропілену на модифікованих каталізаторах більш як удвічі перевищує вихід, отриманий для індивідуального  $V_2O_5$  (12–14 мол. %). Одержані значення виходу пропілену (27–31 мол. %) також дещо перевищують кращі показники, наведені в роботах [10, 35–37], в яких каталітичні випробування проводились з реакційними сумішами з близьким складом.

### ВИСНОВКИ

Гідротермальна та мікрохвильова обробка ванадій-молібденової оксидної композиції спричинює зміни в її кристалічній структурі при сталому фазовому складі. Одним з виявів цього є формування твердого розчину заміщення на основі оксиду ванадію – атоми молібдену заміщують атоми ванадію. Наслідком цього є також утворення пари кисневої вакансії

– йон  $V^{4+}$ , а також збільшення електропровідності модифікованих оксидних композицій. Спостерігається також помітне зростання питомої поверхні для модифікованих композицій. Результатом вказаних змін є певне збільшення як активності (конверсії пропану), так і селективності за пропіленом, особливо при 600 °С. Тому для композиції, підданій ГТО при 600 °С, вихід пропілену досягає майже 31 мол. %, що перевищує показники як для індивідуальних компонентів, так і для композиції, отриманої стандартним співосадженням та наступною термообробкою.

Автори висловлюють подяку професору Р. Лебоді та професору Я. Скубішевський-Зієбі (Університет Марії Кюрі-Склодовської, Люблін) за надану можливість провести мікрохвильову модифікацію зразків.

## Гидротермальное модифицирование ванадий–молибден–оксидных катализаторов окислительного дегидрирования пропана

С.В. Халамейда, Н.Д. Коновалова, В.О. Зажигалов, В.И. Зарко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, svkhal@ukr.net*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Исследовано влияние условий гидротермальной обработки (ГТО)  $V_2O_5$ - $MoO_3$  катализаторов путем обычного и микроволнового нагревания на их физико-химические и каталитические свойства. Превращения, которые происходят в системе, изучены с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, адсорбции азота, измерения электропроводности. Активность V-Mo-O образцов в реакции окислительного дегидрирования пропана растет в ряду ГТО-300 °C > ГТО-350 °C > ГТО-250 °C в соответствии с изменением их электропроводности  $G \cdot 10^{-5}$ : 11 > 6 > 1 См/м.*

**Ключевые слова:**  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ , твердый раствор, гидротермальное модифицирование, электропроводность, дегидрирование пропана

## Hydrothermal modification of vanadium-molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane

S.V. Khalameida, N.D. Konovalova, V.O. Zazhigalov, V.I. Zarko

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Science of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Science of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*The influence of conditions for  $V_2O_5$ - $MoO_3$  catalysts hydrothermal treatment (HTT) by conventional and microwave heating on their physico-chemical and catalytic properties has been studied. The observed transformations have been investigated by XRD, FTIR, nitrogen adsorption, measurements of electroconductivity. The activity V-Mo-O samples in reaction of oxidative dehydrogenation of propane increases in row HTT-300 °C > HTT-350 °C > HTT-250 °C according to changes of their conductivity  $G \cdot 10^{-5}$ : 11 > 6 > 1 S/m.*

**Keywords:**  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ , solid solution, hydrothermal modification, electroconductivity, dehydrogenation of propane

### ЛІТЕРАТУРА

1. Шиманская М.В., Лейтис Л.Я., Сколмейстере Р.А. и др. Ванадиевые катализаторы окисления гетероциклических соединений. – Рига: Зинатне, 1990. – 255 с.
2. Bielanski A., Najbar M.  $V_2O_5$ - $MoO_3$  catalysts for benzene oxidation // Appl. Catal. A. – 1997. – V. 1. – P. 223– 261.



3. Плясова Л.М., Зенковец Г.А., Оленькова И.П., Тарасова Д.В. Формирование фазового состава окисной ванадий-молибденовой системы при термическом разложении парамолибдата и метаванадата аммония // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1980. – № 9, вып. 4. – С. 97–104.
4. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 180 с.
5. Гольдштейн Н.Д., Мищенко Ю.А., Гельбштейн А.И. Энергия связи поверхностного кислорода в системе  $V_2O_5 - MoO_3$  разных составов // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 1. – С. 106–110.
6. Волков В.Л. Исследование хемосорбции кислорода в системе  $V_2O_5 - MoO_3$  // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, № 2. – С. 428–432.
7. Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D. and Giordano N. Highly effective vanadia–silica catalyst for propane oxidative dehydrogenation // Appl. Catal. A. – 1996. – V. 135. – P. L1–L5.
8. Klisinska A., Loridant S., Grzybowska B. et al. Effect of additives on properties of  $V_2O_5/SiO_2$  and  $V_2O_5/MgO$  catalysts. II. Structure and physicochemical properties of the catalysts and their correlations with oxidative dehydrogenation of propane and ethane // Appl. Catal. A: General. – 2006. – V. 309. – P. 17–27.
9. Dai H., Bell A.T., Iglesia E. Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane // J. Catal. – 2004. – V. 221. – P. 491–499.
10. Taylor S.H., Pollard A.J.J. Silica and boron nitride supported molybdenum and vanadium oxide catalysts for propane oxidation // Catal. Today. – 2003. – V. 81. – P. 179–188.
11. Tichy J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium-molybdenum oxide catalysts // Appl. Catal. A: General. – 1997. – V. 157. – P. 363–385.
12. Pless J.D., Bardin B.B., Kim H-S. et al. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane over Mg-V/Mo oxides // J. Catal. – 2004. – V. 223. – P. 419–431.
13. Botella P., López-Nieto J.M., Solsona B. Preparation, characterization and catalytic behavior of a new TeVMoO crystalline phase // Catal. Lett. – 2002. – V. 78. – P. 383–387.
14. Lin M.M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen // Appl. Catal. A: General. – 2001. – V. 207. – P. 1–16.
15. Андрушкевич Т.В. Механизм каталитического действия оксидных систем в реакциях окисления альдегидов в карбоновые кислоты // Кинетика и катализ. – 1997. – Т. 38, № 2. – С. 289–300.
16. Ueda W., Oshihara K. Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O oxide catalysts // Appl. Catal. A. – 2000. – V. 200. – P. 135–143.
17. Skwarek E., Khalameida S., Janusz W. et al. Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 106. – P. 881–894.
18. Khalameida S., Sydoruk V., Leboda R. et al. Physical-chemical transformations in the system  $V_2O_5-(NH_4)_2Mo_2O_7$  under hydrothermal conditions // Central Eur. J. Chem. – 2014. – V. 12. – P. 140–152.
19. Vitry D., Morikawa Y., Dubois J.L., Ueda W. Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 251. – P. 411–424.
20. López-Nieto J.M., Botella P., Solsona B., Oliver J.M. The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts: The influence of Te-precursor // Catal. Today. – 2003. – V. 81. – P. 87–94.
21. Duc F., Gonthier S., Brunelli M., Trombe J.C. Hydrothermal synthesis and structure determination of the new vanadium molybdenum mixed oxide  $V_{1.1}Mo_{0.9}O_5$  from synchrotron X-ray powder diffraction data // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 3591–3598.
22. Agterdenbos J., Eggink A.J.R. A rapid determination of the deviation from stoichiometry in vanadium pentoxide // Z. anorg. allg. Chem. – 1972. – V. 388. – P. 177–180.
23. Pieters T.W.J., Kuilenburg J.M. Relationship between  $V^{4+}$  and  $Mo^{6+}$  contents in  $V_2O_5$  doped

- with  $\text{MoO}_3$  // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1973. – V. 399. – P. 170–174.
24. *Mougin O., Dubois J.-L., Mathieu F., Rousset A.* Metastable hexahonal vanadium molybdate study // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 152. – P. 353–360.
25. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренко В.М.* Ксерогели простых и сложных поливанадатов. – Екатеринбург: Уральское отделение Института химии твердого тела, 2001. – 195 с.
26. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 440 с.
27. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. – Москва, 1973. – 207 с.
28. *Накомото К.* Инфракрасные спектры неорганических соединений. – Москва: Мир, 1966. – 411 с.
29. *Allersma T., Hakim R., Kennedy T.N., Mackenzie J.D.* Structure and physical properties of solid and liquid vanadium pentoxide // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 46. – P. 154–160.
30. *Нейман А.Я., Барсанов С.Ю.* Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях. III. Взаимодействие оксидов с низкой поверхностной энергией (реакция между  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ ) // *Кинетика и катализ.* – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 50–57.
31. *Burzo E., Stanescu L., Ardelean I., Chipara M.* Soluții solide pe bază de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . II. Proprietăți fizice // *Revista Chim.* – 1980. – V. 31. – P. 351–357.
32. *Shaporev A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Tret'yakov Yu.D.* Microwave-assisted hydro-thermal synthesis and photocatalytic activity of  $\text{ZnO}$  // *Inorg. Mater.* – 2007. – V. 43. – P. 35–39.
33. *Manoharan S. S., Prasanna S.S.J., Rao M.L., Sahu R.K.* Microwave-assisted synthesis of fine particle oxides employing wet redox mixtures // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 85. – P. 2469–2471.
34. *Vislovskiy V.P., Suleimanov T.E., Sinev M.Yu. et al.* On the role of heterogeneous and homogeneous processes in oxidative dehydrogenation of  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  alkanes // *Catal Today.* – 2000. – V. 61. – P. 287–293.
35. *Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M. et al.* Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in oxidative dehydrogenation of alkanes // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 443–452.
36. *Monaci R., Rombi E., Soinas V. et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts obtained by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica // *Appl. Catal. A: General.* – 2001. – V. 214. – P. 203–212.
37. *Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A.* Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP) // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 110. – P. 157–166.

Поступила 30.01.2014, принята 02.04.2014