

Механохимическая активация молибденосодержащих систем

Н.С. Копачевская, С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27*

Рассмотрены и обобщены результаты, полученные при применении механохимии для активации индивидуальных соединений молибдена (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) и сложных систем на их основе ($\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$), используемых в качестве катализаторов окислительных превращений углеводородов и спиртов. Изучено влияние продолжительности обработки (энергетической нагрузки) и среды, в которой проводится механохимическая обработка, на структуру образцов, морфологию и состав поверхности, степень окисления ионов металлов, размер гранул, площадь удельной поверхности. Установлено, что механохимическая обработка улучшает свойства данных композиций при использовании в качестве катализаторов реакций парциального окисления углеводородов и спиртов.

Более 90 % промышленных производств органического и неорганического синтеза используют каталитические процессы [1]. Современные технологии приготовления катализаторов основаны на проведении реакций в растворах с применением органических и неорганических растворителей, на газофазном и твердофазном высокотемпературном синтезах. Несмотря на то что катализаторы, полученные традиционными методами, во многих случаях более или менее удовлетворяют промышленным требованиям, постоянно ведутся работы по повышению их качественных характеристик и усовершенствованию методов приготовления. В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется поиску новых методов синтеза катализаторов.

Перспективным методом получения новых катализаторов и активации уже существующих может быть механохимическая обработка (МХО) [2–5]. Механохимия как метод, альтернативный традиционному, позволяет проводить процесс за достаточно короткий промежуток времени, при низких температурах и без использования большого количества растворителей, что облегчает их утилизацию или нейтрализацию. Поэтому упомянутый метод можно отнести к экологически чистым технологиям, что весьма актуально.

Следует отметить, что несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных работ, систематических исследований относительно применения механохимии для синтеза катализаторов недостаточно. Накопление данных о влиянии условий обработки веществ на их физико-химические и каталитические свойства является необходимым этапом для целенаправленного использования этого метода в катализе.

В работе приведены и обобщены результаты исследований по изучению влияния МХО на свойства молибденосодержащих катализаторов, которые, как известно, широко применяются в окислительных превращениях углеводородов и спиртов [1, 6–9].

Механохимическая обработка MoO_3

Оксид молибдена MoO_3 является наиболее изученным соединением молибдена в аспекте применения МХО для модифицирования его свойств. Следует отметить цикл работ немецких ученых [10–13], которые одними из первых изучили влияние условий обработки на физико-химические свойства MoO_3 . Установлено [10], что при МХО образцов в планетарной мельнице на воздухе (145 об/мин, 1–10 ч) размеры частиц оксида уменьшались, а удельная поверхность увеличивалась от 1,3 до 32 м²/г, наиболее значительные изменения происходили в первые 60 мин обработки. Длительная МХО ведет к аморфизации и агломерации образцов. Данные рентгенофазного анализа (РФА) демонстрируют ослабление интенсивности рефлексов основных кристаллографических граней орторомбической модификации MoO_3 , что свидетельствует о частичном уменьшении кристалличности. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено образование ионов Mo^{5+} в результате обработки [12], а ИК-спектры адсорбированного СО на поверхности активированного оксида позволили предположить также наличие ионов Mo^{4+} .

Авторы [14] изучали влияние механической обработки MoO_3 на механизмы спекания и прочностные характеристики спеченных образцов. При обработке MoO_3 в планетарной мельнице АПФ на воздухе (стальные шары и барабан) они получили порошок

оксида молибдена с размером частиц 10 нм, который наполовину состоял из частиц орторомбического MoO_3 , а другую половину составляли частицы, отнесенные к структурам кристаллографического сдвига, которые находились в рамках структуры орторомбического MoO_3 . Структуры кристаллографического сдвига образуются из октаэдров, связанных вершинами, когда в результате механической обработки из их структуры частично удаляется кислород и они соединяются между собой ребрами.

К сожалению, ни в одной из упомянутых работ не представлены данные о каталитических свойствах механохимически активированного MoO_3 .

В наших ранних работах [15] изучено влияние МХО MoO_3 на его физико-химические и каталитические свойства. Установлено, что обработка оксида молибдена в высокоэнергетической планетарной мельнице (3000 об/мин, этанол) увеличивает его удельную поверхность (от 0,6 до 6 м²/г) и сказывается на интенсивности основных рефлексов исходной модификации MoO_3 . Результат обработки в воде – образование фазы $\text{MoO}_{2,8}$. Длительная МХО (50 мин) ведет к частичной аморфизации образцов, уменьшению удельной поверхности и агломерации частиц. Установлено также, что в результате МХО повышается каталитическая активность MoO_3 в реакции парциального окисления бензола. Сопоставление каталитических характеристик с изменением физико-химических свойств подтвердило, что каталитическая активность возрастает с увеличением удельной поверхности и количества восстановленной фазы $\text{MoO}_{2,8}$ в образце, а селективность по малеиновому ангидриду повышается с увеличением относительной интенсивности рефлекса плоскости (021) MoO_3 .

Следует отметить, что образцы обрабатывали с использованием металлических шаров и барабанов, что в соответствии с данными [16] могло загрязнять MoO_3 железом (оксидом железа) и влиять на физико-химические и каталитические свойства оксида. В дальнейшем исследования выполняли с использованием инертной аппаратуры (Si_3N_4 – шары и барабан) при 600 об/мин.

Экспериментально установлено [17, 18], что при механохимической обработке MoO_3 на воздухе происходит хаотическое разрушение кристаллов и полный переход исходной орторомбической модификации в моноклинную даже при небольших энергетических нагрузках (после 1 ч обработки). Как правило, моноклинную модификацию из орторомбической получают при более высоких температурах [19–21].

Результаты исследования образцов MoO_3 после МХО в водной среде свидетельствуют об анизотропной деформации оксида и интеркалировании молекул воды в межслойное пространство с образованием гидратированной фазы – сидвилита $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис. 1). Образование последнего подтверждают и данные Ра-

ман-спектроскопии (наличие полос поглощения при 955 и 971 см⁻¹) [22–24] (рис. 2). Более длительная обработка приводила к аморфизации образца, что согласуется с данными [10].

При механохимической обработке MoO_3 в этаноле (в соответствии с данными РФА и ИК-спектроскопии) происходит интеркалирование молекул спирта в межслойное пространство MoO_3 (параллельно базальной плоскости, содержащей группы $\text{Mo} = \text{O}$), расслоение и последующее анизотропное разрушение кристалла, что сопровождается уменьшением длины связи $\text{Mo} = \text{O}$ и увеличением длины терминальной связи $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$.

Изменение кристаллической модификации MoO_3 (переход из орторомбической в моноклинную) при МХО в растворах (вода, этанол) происходит с некоторым запаздыванием (при более значительных энергетических нагрузках), поскольку среда может частично диссипировать теплоту локальных нагревов.

Установлено, что механохимическая обработка MoO_3 в разных средах увеличивает удельную поверхность оксида, при этом, как и следовало ожидать, при хаотическом разрушении кристалла – к значительному (в 14–16 раз), при анизотропном – к меньшему (в 2–4 раза) (табл. 1), что согласуется с данными [25]. Установлено, что при МХО значительно уменьшаются размеры частиц оксида (рис. 3, табл. 1).

Данные титриметрического анализа и ЭПР свидетельствуют об образовании восстановленных ионов молибдена после МХО. При этом их количество возрастает с увеличением энергетической нагрузки. Используя результаты исследования образцов методом рентгеновской абсорбции, рассчитана степень окисления Mo в образцах MoO_3 , которая после МХО на воз-

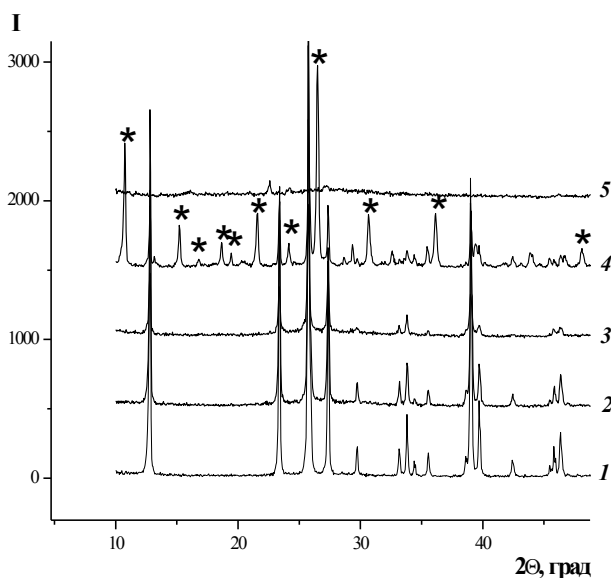


Рис. 1. Рентгенограммы MoO_3 после механохимической обработки в воде в течение 30 мин (1), 1 ч (2), 2 ч (3), 4 ч (4), 8 ч (5); * – сидвилит ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$)

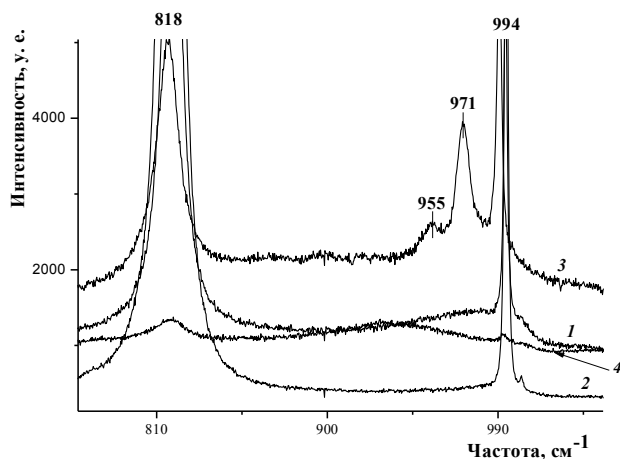


Рис. 2. Раман-спектры MoO_3 после механохимической обработки в воде в течение 30 мин (1); 2 ч (2); 4 ч (3); 8 ч (4)

духе (2 ч) равнялась +5,80, в воде +5,72, в этаноле +5,45 (табл. 1).

Изменение кристаллической модификации значительно влияло на каталитические свойства MoO_3 в реакции окисления этанола [26, 27]. В табл. 2 представлены некоторые данные по окислению спирта, которые отражают влияние морфологии образцов MoO_3 на показатели процесса. Так, исходный оксид орторомбической модификации с доминированием боковой плоскости направляет процесс в сторону полного окисления этанола при селективности по оксидам углерода 85–98 %. Изменение структуры кристалла MoO_3 с повышением относительного содержания базальной плоскости сопровождается ростом селективности по продуктам неполного окисления, при этом в большей степени – по этилену. Переход орторомбической модификации в моноклинную с преимущественной ориентацией кристаллов оксида по боковой грани обеспечивает специфическую активацию этанола и его окисление с образованием практически исключительно уксусного альдегида. Формирование в результате МХО фазы сидвилита – предшественника катализато-

Таблица 1. Свойства MoO_3 после механохимической обработки в разных средах

Условия МХО		$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Модификация MoO_3	Размер частиц, нм	Степень окисле- ния Мо
Среда	Время, ч				
Исходный	–	2	Орторомбич.	46,8	
Воздух	2	28	Моноклинная	10,6	+5,8
	6	32	Моноклинная	12,3	
Вода	2	4,7	Орторомбич.	25,0	+5,72
	4	4,3	Сидвилит	–	
	6	1,6	Аморфная	–	
Этанол	2	4	Орторомбич.	27,0	+5,45
	6	8	Орторомбич. + моноклин- ная	23,0	

ра – позволяет получить образец, на котором превращение спирта протекает в сторону его дегидратации с образованием этилена. Высокая селективность по продуктам неполного окисления этанола достигается при конверсии исходного реагента, равной 97–99 %. Обработка MoO_3 во всех средах повышает каталитическую активность образца, что может быть связано с увеличением удельной поверхности и уменьшением размеров кристаллов оксида. При этом максимальное повышение активности достигается при наибольшем увеличении удельной поверхности. Нельзя также исключить влияние частичного восстановления ионов молибдена в процессе МХО на повышение активности образцов в окислительных превращениях этанола.

Сопоставление полученных результатов с опубликованными показало, что достигнутые показатели превосходят ранее представленные [28–31].

Таким образом, представлена возможность успешного использования механохимии для активации MoO_3 и получения специфических катализаторов (а также подтверждена структурная чувствительность реакций [1, 32, 33]), на которых процесс превращения одного и

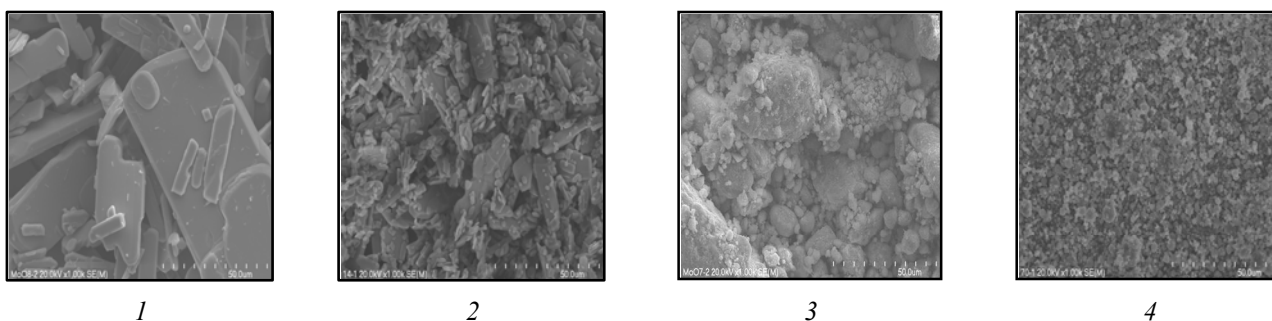


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ MoO_3 исходного образца (1), образцов, обработанных на воздухе в течение 4 ч (2), в воде (3), в этаноле (4)

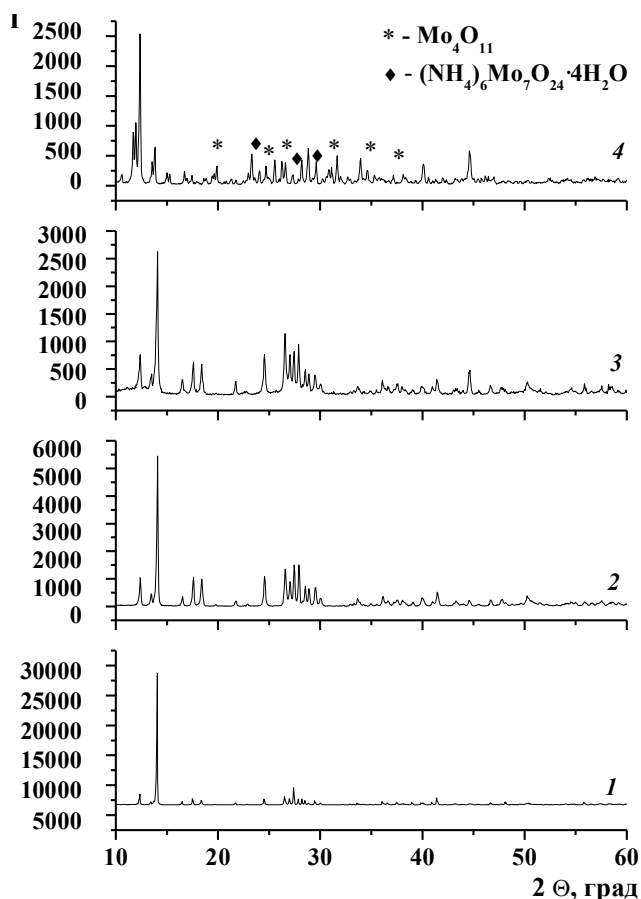


Рис. 4. Рентгенограммы исходного димолибдата аммония (1), после механохимической обработки в течение 2 ч в этаноле (2), на воздухе (3), в воде (4)

того же реагента может быть реализован в разных направлениях с высокой селективностью образования различных продуктов, что связано с изменением механизмов активации субстрата и каталитической реакции.

Механохимическая обработка $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Механохимическая активация димолибдата аммония (ДМА) впервые была изучена авторами работы [34].

Согласно данным РФА (рис. 4), при МХО на воздухе и в этаноле, фазовый состав ДМА не изменяется (на рентгенограмме видны только рефлексы $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$). В то же время значительное снижение абсолютной интенсивности рефлексов $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (при обработке на воздухе – в 6,8 раза, в этаноле – в 2,9 раза для наиболее интенсивного рефлекса) свидетельствует об увеличении дефектности кристаллов соли. В ИК-спектре механохимически обработанного на воздухе образца наблюдалось незначительное смещение полос поглощения относительно спектра исходной соли, а также слабоинтенсивные полосы поглощения при 963 и 1088 $1/\text{см}$, которые соответствовали колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$ в димерах $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ или полимолибдатных структурах [35, 36]. Это может быть объяснено частичным разложением $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и образованием на наноуровне (рентгеноаморфных) структур MoO_3 .

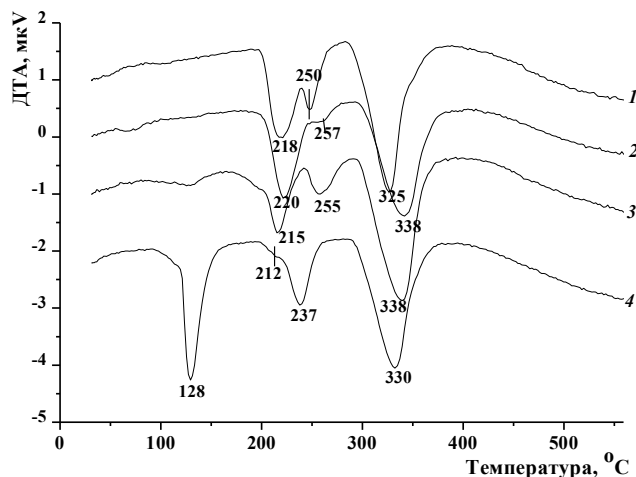
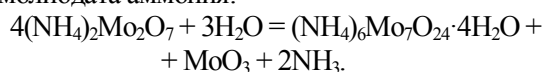


Рис. 5. Кривые дифференциального термического анализа для исходного димолибдата аммония (1), после МХО в этаноле (2), на воздухе (3), в воде (4)

При МХО $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в воде наряду с изменением интенсивности основных рефлексов соли на рентгенограмме образца фиксировались новые пики, которые соответствовали фазе четырехводного парамолибдата аммония (ПМА) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, обработка ДМА в воде приводила к образованию парамолибдата аммония:



На рентгенограмме образца ДМА после МХО в воде также появлялись рефлексы, которые относятся к одной из фаз Магнелли – $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (рис. 4). Отсутствие на рентгенограмме рефлексов фазы MoO_3 , которая должна содержаться в продуктах МХО ДМА в соответствии с вышеприведенным уравнением реакции, можно объяснить ее восстановлением до $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ в присутствии аммиака.

Изучение методом дифференциального термического анализа (ДТА) механохимически обработанных в воде образцов также свидетельствует об образовании фазы $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На кривых ДТА (рис. 5) фиксируется четыре эндозффекта с минимумами при 128, 212, 237 и 330 $^\circ\text{C}$. Им соответствуют четыре этапа потери массы на кривых термогравиметрии (ТГ). Полная теоретическая потеря массы составляет 17,72 %, а экспериментально рассчитанная по кривым ТГ – 17,95 %. Эти результаты очень близки к опубликованным данным по термическому разложению $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [37].

Экспериментально установлено, что МХО ДМА в разных средах существенно увеличивает удельную поверхность (от 0,1 $\text{м}^2/\text{г}$ для исходного образца до 5,6, 12 и 12 $\text{м}^2/\text{г}$ после МХО на воздухе, в воде и этаноле, соответственно) и уменьшает размер кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера (от 32 нм для исходного образца до 27, 25 и 20 нм после МХО в эта-

Таблица 2. Влияние морфологии MoO_3 на показатели процесса окисления этанола

Среда МХО	Модификация MoO_3 , преимущественная ориентация кристаллов	T_{50} , °C	S_{max} , %		
			CH_3CHO	C_2H_4	CO, CO_2
Исходный	Орторомбическая, боковая грань	235	12	0	88
Воздух	Моноклинная, боковая грань	115	97	1	2
Вода	Сидвилит	135	10	85	5
Этанол	Орторомбическая, базальная грань + моноклинная, боковая грань	145	30	68	2

Примечание. T_{50} – температура достижения 50 %-ой конверсии этанола, S_{max} – максимальная селективность

ноле, в воде и на воздухе, соответственно).

Таким образом, установлено увеличение дефектности кристаллической структуры соли при обработке в этаноле. Аналогичные изменения происходят при активации на воздухе, но в этом случае, еще образуется незначительное количество нанодисперсных частиц MoO_3 . Установлена возможность образования фазы четырехводного парамolibдата аммония при обработке димolibдата аммония в воде. При этом образуется также MoO_3 , который в закрытом объеме мельницы восстанавливается аммиаком до фазы Магнелли – $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Механохимическая обработка композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$

Установлено [38], что МХО смеси оксидов ведет к образованию ряда нестехиометрических соединений состава $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$. Методом ЭПР подтвержден факт частичного восстановления ванадия до +4, который авторы работы объясняют удалением кислорода, связывающего цепочки тетраэдров в структуре V_2O_5 .

Авторы [39] доказали, что изменение физико-химических параметров исследуемых образцов зависит от энергетической нагрузки и среды обработки. Так, рентгенограмма исходной смеси оксидов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ представляет собой суперпозицию пиков

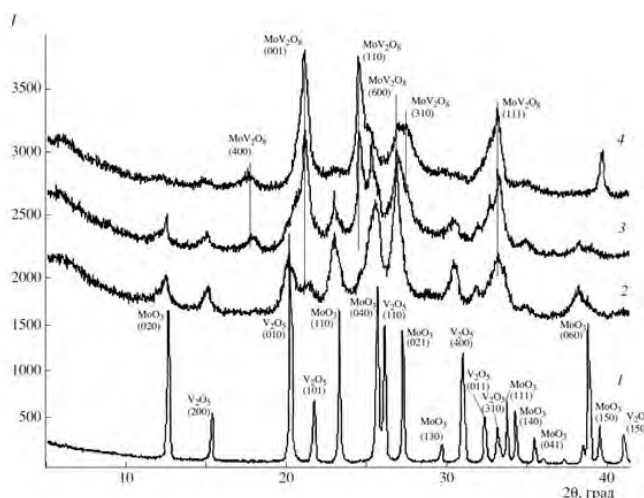


Рис. 6. Рентгенограммы исходной смеси оксидов (1) и образцов после механохимической обработки на воздухе в течение 10 мин (2), 20 мин (3), 40 мин (4)

фаз MoO_3 и V_2O_5 , а после МХО на воздухе происходит значительное уширение рефлексов исходных оксидов, появляются новые рефлексы, которые свидетельствуют о формировании фазы MoV_2O_8 (PDF Card 00-020-1377) (рис. 6). При более длительной обработке их интенсивность увеличивается, а рефлексы исходных оксидов практически исчезают из рентгенограмм.

Относительное постоянство энергий связи $\text{V } 2p_{3/2}$ - и $\text{Mo } 3d_{5/2}$ -электронов в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (табл. 3) свидетельствует об отсутствии изменения степени окисления этих элементов, а увеличение соотношения V/Mo на поверхности – о том, что образование соединения MoV_2O_8 сопровождается его фиксированием на поверхности аморфизированных (отсутствие рефлексов на рентгенограмме) оксидов V_2O_5 и MoO_3 .

Механохимическая обработка смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в воде приводит к уширению основных рефлексов оксидов без изменения их относительной интенсивности, что свидетельствует о хаотическом разрушении кристаллитов оксидов, которое обуславливает уменьшение их размеров и увеличение удельной поверхности (от 3,1 до 12,8 $\text{m}^2/\text{г}$).

При механохимической обработке $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в этаноле относительная интенсивность рефлекса базальной плоскости (010) V_2O_5 значительно увеличивается, в то время как интенсивность рефлексов (020) MoO_3 уменьшается. Это свидетельствует об анизотропной деформации оксида ванадия параллельно плоскости (010) и предполагает хаотическую деструкцию оксида молибдена, что аналогично обработке индивидуального MoO_3 [15, 41]. При этом, по-видимому, оксид ванадия наносится (намазывается) на оксид молибдена, о чем свидетельствуют данные РФЭС (изменение соотношения V/Mo) (табл. 3). Согласно микро-Раман-спектрам этот процесс неравномерный, что подтверждается разницей интенсивности полосы поглощения MoO_3 при 810 cm^{-1} в разных точках образца (рис. 7). Относительное постоянство энергий связей $\text{V } 2p_{3/2}$ - и $\text{Mo } 3d_{5/2}$ -электронов в спектрах РФЭС при обработке как в воде, так и в этаноле свидетельствует, что степени окисления этих элементов при МХО не изменяются.

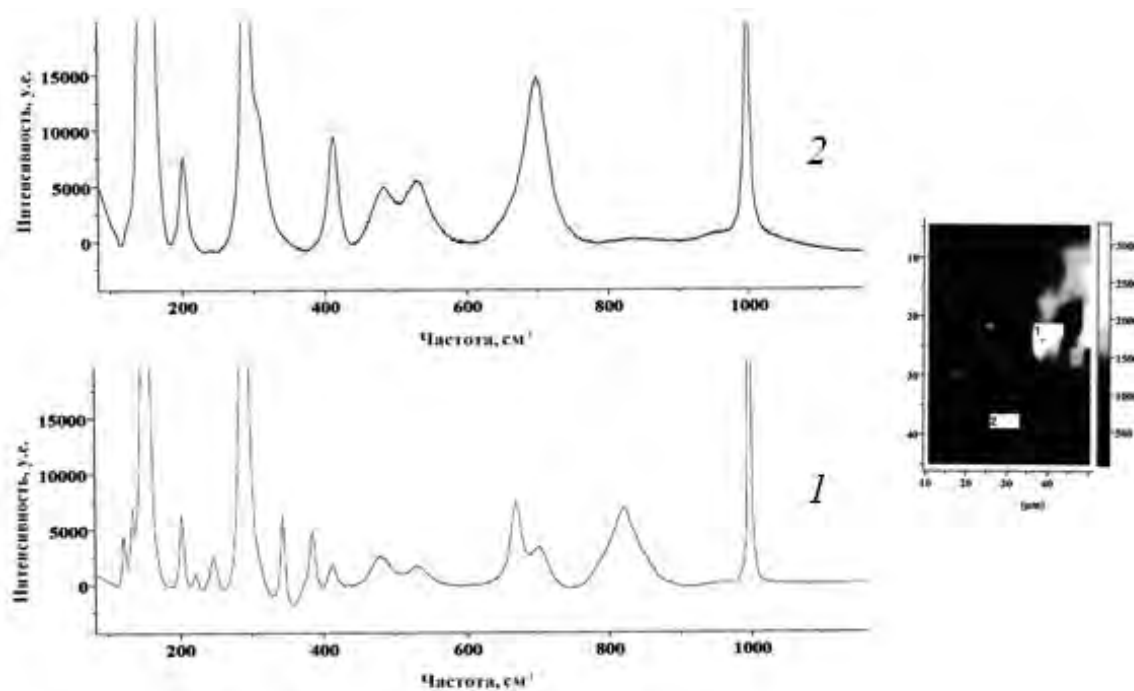


Рис. 7. Раман-спектры композиции V_2O_5/MoO_3 после обработки в этаноле в течение 40 мин. Спектры 1 и 2 соответствуют точкам на фото поверхности образца

Постоянство степени окисления ванадия подтверждают и данные, рассчитанные из спектров РФЭС по уравнению, приведенному в работе [40] (табл. 3). Заниженные значения рассчитанной степени окисления ванадия можно объяснить тем, что упомянутое уравнение определено для индивидуальных оксидов ванадия. При наличии нескольких типов атомов в системе (в данном случае Mo и V) необходимо учитывать так называемый групповой сдвиг [42–44] путём суммирования энергии Моделунга по всем типам атомов.

В результате исследования реакции окисления *n*-бутана установлено, что активность исходной смеси V_2O_5/MoO_3 в этом процессе мала, однако механохимическая обработка приводила к существенному повышению как конверсии углеводорода, так и удельной скорости окисления парафина.

При обработке в присутствии диспергатора удельная скорость процесса повышалась от 2,7 (исходный образец) до 9,5 моль/(ч·м²). Сопоставление каталитической активности и свойств образцов после МХО показало, что независимо от энергетической нагрузки и природы диспергатора между уменьшением размера частиц оксида ванадия и увеличением удельной скорости окисления *n*-бутана наблюдалась хорошая корреляция (рис. 8, линия 1). Сухая обработка приводила к еще большему увеличению скорости окисления до 14,1 моль/(ч·м²) на образцах, где методом РФА еще обнаруживались слабые рефлексы V_2O_5 , и до 21,1 моль/(ч·м²) на образцах, где они полностью исчезали. В последнем случае в качестве параметра корреляции был использован размер частиц образующейся фазы MoV_2O_8 . Образцы после МХО на воздухе демонстрировали

Таблица 3. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов MoO_3/V_2O_5 после механохимической обработки

Условия обработки		Данные РФЭС				
Среда	Время, мин	Энергия связи электронов, эВ			Соотношение V/Mo	Рассчитанное значение n^*
		V $2p_{3/2}$	Mo $3d_{5/2}$	O $1s$		
–	–	517,6	232,9	531,0	3,06	4,71
Вода	10	517,5	233,0	530,7	3,34	4,84
Вода	40	517,8	233,0	530,9	3,35	4,91
Этанол	10	517,7	233,0	531,0	3,56	4,78
Этанол	40	517,8	232,9	530,9	4,48	4,91
Воздух	10	517,7	232,9	530,8	5,55	4,91
Воздух	40	517,8	232,9	530,9	4,67	4,91

* Степень окисления V^{n+} , рассчитанная по данным РФЭС при помощи уравнения, приведенного в работе [40].

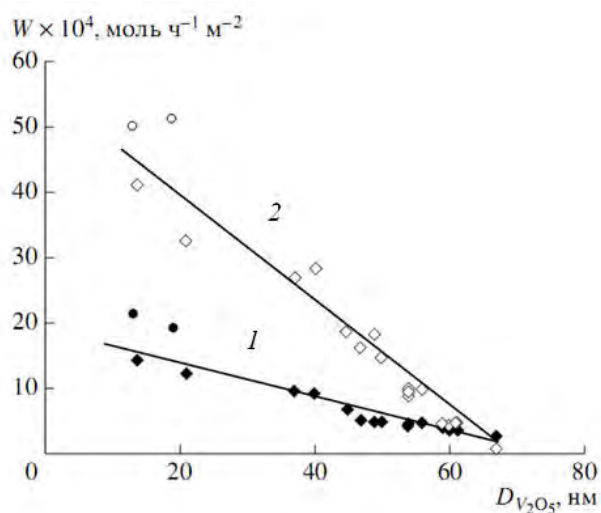


Рис. 8. Зависимость удельной скорости окисления *n*-бутана (1) и бензола (2) от размера кристаллитов оксида ванадия в смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после разных типов механохимической обработки

максимальную конверсию парафина, равную 68–70 % при температуре 440 °С. Селективность образования малеинового ангидрида при окислении *n*-бутана в результате МХО образцов также увеличивалась. При этом установлена зависимость между относительным содержанием ванадиевой плоскости (010) оксида ванадия и селективностью образования малеинового ангидрида (рис. 9, линия 1). Последняя, как и активность, максимально возрастала в результате сухой механохимической обработки и достигала 25–30 % (в связи с невозможностью определения для этих образцов соотношения $I_{(110)}/I_{(010)}$ точки на рис. 9 находятся на оси ординат).

Окисление бензола на исходной смеси оксидов ванадия и молибдена протекает с низкими скоростью и селективностью по малеиновому ангидриду (0,8 моль/(ч·м²) и 3 % соответственно). МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в среде диспергатора при минимальном времени обработки повышает скорость реакции в 5 раз, а селективность по малеиновому ангидриду в 3 раза. Увеличение времени обработки обеспечивало дальнейшее повышение активности и селективности. Удельная скорость окисления бензола (рис. 8, линия 2), как и в случае *n*-бутана, повышалась с уменьшением размера частиц оксида ванадия. Селективность образования малеинового ангидрида, в свою очередь, коррелировала с изменением относительного содержания плоскости (010) V_2O_5 (рис. 9, линия 2). Как и в случае реакции окисления *n*-бутана, максимальные активность и селективность в окислении бензола демонстрировали образцы, подвергнутые МХО на воздухе, когда образовывалась фаза MoV_2O_8 . Удельная скорость превращения бензола на этих образцах в 50 раз превышала скорость окисления на исходной смеси оксидов и при температуре 325 °С достигалась конверсия углеводорода 82–85 %. При этом селективность об-

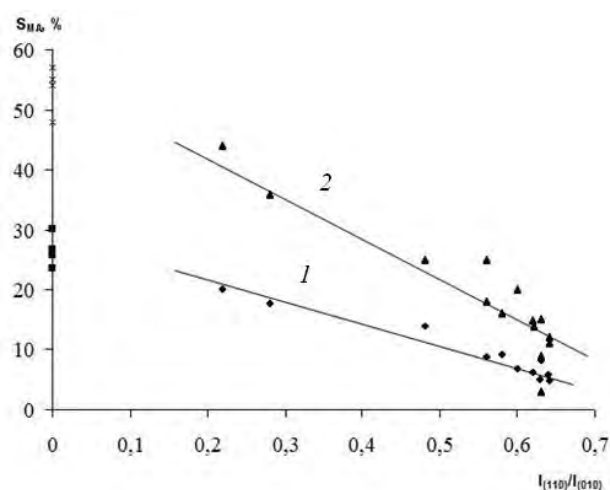


Рис. 9. Зависимость селективности образования малеинового ангидрида при окислении *n*-бутана (1) и бензола (2) от соотношения интенсивности плоскостей (110) и (010) оксида ванадия для образцов смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после разных типов механохимической обработки

разования малеинового ангидрида составляла 54–57 %.

Таким образом, МХО смеси оксидов молибдена и ванадия в воде приводит к хаотическому разрушению кристаллов, а в этаноле – к анизотропной деформации частиц оксида ванадия, которая сопровождается его нанесением на оксид молибдена. При обработке на воздухе образовывалось соединение MoV_2O_8 и наносилось на поверхность аморфизированных исходных оксидов. В результате изменения структуры и морфологии образцов при МХО их активность и селективность в реакциях каталитического окисления *n*-бутана и бензола повысились.

В работе [45] показано, что при МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ увеличивается также и фотокаталитическая активность образцов в процессе деградации сафранина-Г и родамина-Б в водном растворе.

Механохимическая обработка композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Применение МХО для модифицирования свойств $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ впервые было рассмотрено в работах [46, 47].

Для исходной смеси компонентов наиболее интенсивными являются рефлексы плоскостей (010) и (110) V_2O_5 , а также (101) $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (рис. 10). После МХО композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на воздухе на рентгенограммах появлялись новые линии, которые соответствовали фазе субоксида молибдена Mo_9O_{26} . Интенсивность рефлексов исходных компонентов при этом существенно уменьшалась, что свидетельствует о неполном разложении аммонийной соли и отсутствии фазовых превращений V_2O_5 .

Размер кристаллитов уменьшался в 1,5–2 раза, однако удельная поверхность образцов практически не изменялась. Данные сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) (рис. 11) показали, что при обработ-

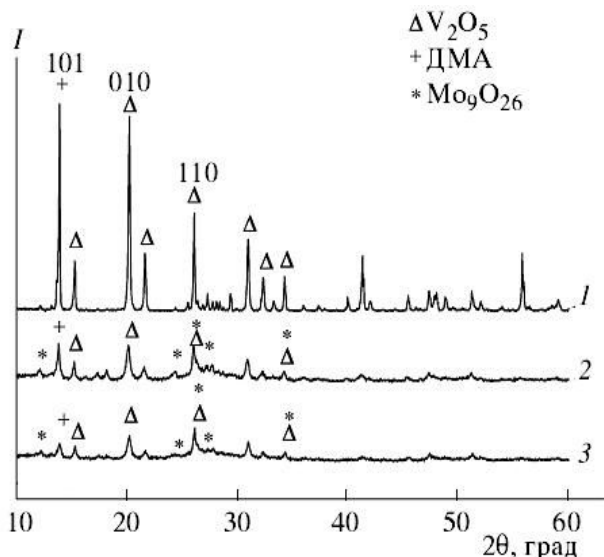


Рис. 10. Рентгенограммы исходной смеси V₂O₅/ДМА (1) и композиции V₂O₅/ДМА после механохимической обработки на воздухе в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

ке, во-первых, разрушаются кристаллы V₂O₅ (без изменения фазы) и новообразованного субоксида молибдена; во-вторых, происходит агломерация образованных кристаллов. Это, возможно, и определяет несущественные изменения удельной поверхности образцов при МХО на воздухе.

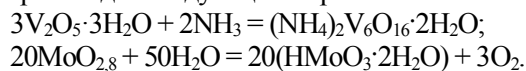
При МХО композиции V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ в этаноле, как и на воздухе, частично разлагается (NH₄)₂Mo₂O₇, но кроме рефлексов от фазы субоксида молибдена Mo₉O₂₆ (степень окисления Mo +5,8) на рентгенограмме (рис. 12) наблюдаются также рефлексы субоксида молибдена MoO_{2,8} со степенью окисления Mo +5,6. Увеличение относительного содержания базальной плоскости V₂O₅ указывает на его анизотропную деформацию с разрывом связей O··V = O и расслоением параллельно плоскости (010).

Этому способствует присутствие этанола, который

действует как поверхностно-активное вещество (эффект Ребиндера). Кристаллы V₂O₅ становятся более мелкими, вследствие чего удельная поверхность обработанных образцов увеличивается от 4 до 18,0 м²/г.

Наиболее существенные изменения в системе наблюдаются при МХО в воде, при этом по продолжительности обработки выделяются 2 области: первая – до 2 ч, вторая – после 2 ч МХО. В первой области сохраняется кристаллическая структура орторомбического V₂O₅ и появляются новые рефлексы, которые относят к нестехиометрическим оксидам молибдена – Mo₉O₂₆, MoO_{2,8}, γ-Mo₈O₂₃ (рис. 13). На рентгенограмме также видны пики в области 2θ = 7–12°. Эти рефлексы могут быть отнесены к интеркалированным структурам типа V₂O₅·nH₂O [48], что подтверждают данные ДТА.

Во второй области происходит полное разрушение кристаллической структуры V₂O₅, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов на рентгенограмме, а также появляются новые рефлексы, которые соответствуют фазам гексаванадата аммония (NH₄)₂V₆O₁₆·2H₂O и гидрату молибденовой бронзы HMoO₃·2H₂O. Следует отметить, что авторы работы [49] наблюдали образование (NH₄)₂V₆O₁₆·2H₂O при взаимодействии аммиака с гидратированным ксерогелем V₂O₅·nH₂O. Таким образом, можно предположить, что механохимическое формирование новых соединений ванадия и молибдена происходит следующим образом:



Данные СЭМ [47] подтвердили хаотическое разрушение кристаллов на первом этапе и их частичное разложение с образованием поливанадиевых и полимолибденовых кислот, которые осаждаются на поверхности кристаллов. Увеличение продолжительности механохимической обработки сопровождается агрегированием с образованием частиц, на поверхности которых находятся более мелкие кристаллиты.

Таким образом, при МХО V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ на

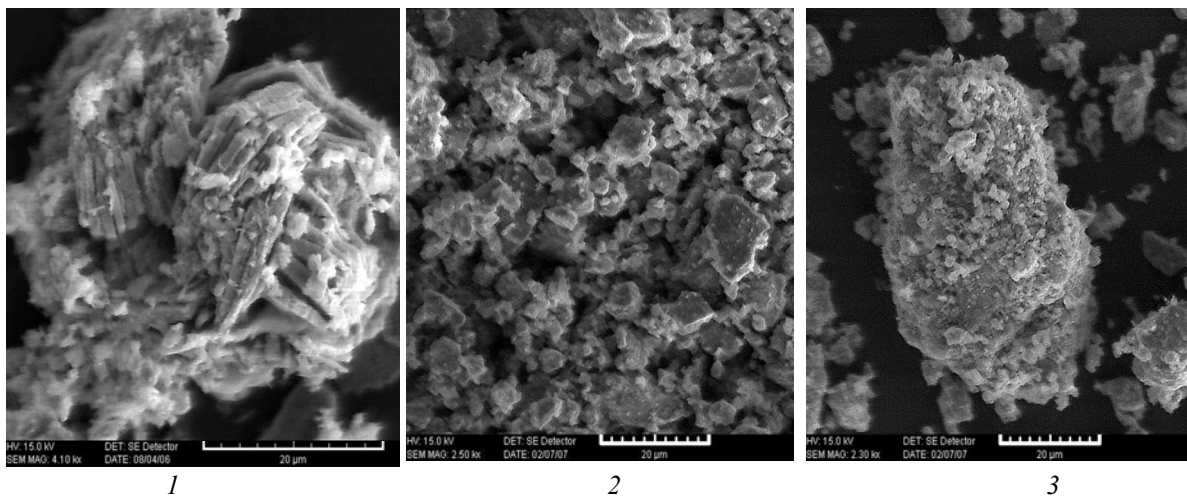


Рис. 11. Микрофотографии поверхности (СЭМ) исходного V₂O₅ (1) и композиции V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ после механохимической обработки на воздухе в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

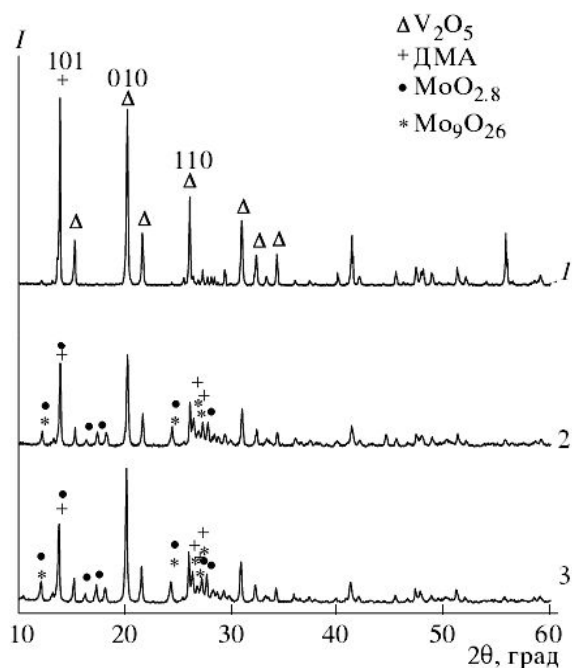


Рис. 12. Рентгенограммы исходной смеси V₂O₅/ДМА (1) и композиции V₂O₅/ДМА после механохимической обработки в этаноле в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

воздухе и в этаноле происходит частичное разложение (NH₄)₂Mo₂O₇ с образованием нестехиометрических оксидов молибдена. Фазовых изменений оксида ванадия не происходит, однако при этом изменяется его структура: при МХО на воздухе относительное содержание базальной плоскости (010) уменьшается, а в этаноле – происходит анизотропная деформация кристалла с увеличением содержания данной плоскости. При МХО в воде (NH₄)₂Mo₂O₇ разлагается полностью с образованием нестехиометрических оксидов молибдена, которые при увеличении продолжительности обработки образуют гидратированую молибденовую бронзу HMoO₃·2H₂O. Одновременно происходит интеркалирование молекул воды в межслойное пространство V₂O₅ и образуются соединения типа V₂O₅·nH₂O, которые при длительной МХО взаимодействуют с аммиаком и образуют гексаванадаты аммония.

Авторы работы [47] изучали влияние термической обработки на физико-химические параметры композиции V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇. Установлено, что термическая обработка образцов (300–450 °С) после МХО в воде и этаноле приводила к формированию твердого раствора замещения Мо в V₂O₅, а дальнейшее повышение температуры – к получению фазы V₂MoO₈.

В результате исследования реакции окисления *n*-бутана на V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ доказано, что активность исходной смеси в этом процессе мала, однако механохимическая обработка приводит к существенному росту как конверсии углеводорода, так и удельной скорости окисления. На образцах, обработанных в присутствии этанола, удельная скорость процесса повышалась с

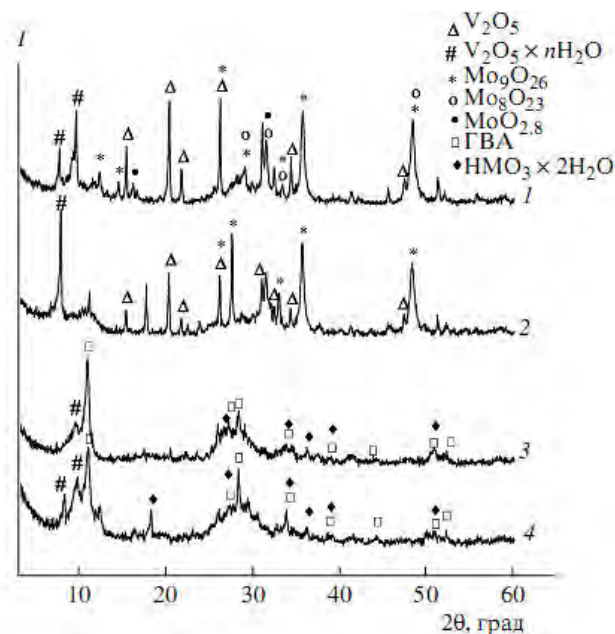


Рис. 13. Рентгенограммы композиции V₂O₅/ДМА после механохимической обработки в воде в течение 1 ч (1), 2 ч (2), 4 ч (3), 6 ч (4)

1,1 (для исходного образца) до $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/(ч·м²), а при МХО на воздухе – до $16,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(ч·м²). В то же время обработанные в этаноле образцы демонстрировали полную конверсию парафина при температуре 375 °С, а конверсия *n*-бутана на образцах после МХО на воздухе и в воде при той же температуре равнялась 48–50 %. В табл. 4 приведены некоторые каталитические показатели для реакции окисления *n*-бутана при температуре 350 °С.

Механохимическая обработка композиции MoO₃/NH₄VO₃

Применение МХО для модифицирования свойств композиции MoO₃/NH₄VO₃ ранее в литературе не рассматривалось. Нами установлено, что рентгенограмма исходной смеси представляет собой суперпозицию пиков, которые относятся к фазам MoO₃ и NH₄VO₃ (рис. 14). МХО композиции MoO₃/NH₄VO₃ в этаноле не приводит к существенным изменениям вида рентгенограмм. Относительная интенсивность основных рефлексов также мало изменяется, в то время как их абсолютная интенсивность уменьшается.

Таблица 4. Каталитические свойства V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ системы в реакции окисления *n*-бутана

Образец	X C ₄ H ₁₀ , %	SMA, %	УМА, %	W моль/ч·м ²
Исходный	4	40	1,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$
МХО, этанол	85	34	24,5	$5,8 \cdot 10^{-3}$
МХО, вода	26	53	15,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$
МХО, воздух	50	45	25	$16,5 \cdot 10^{-3}$

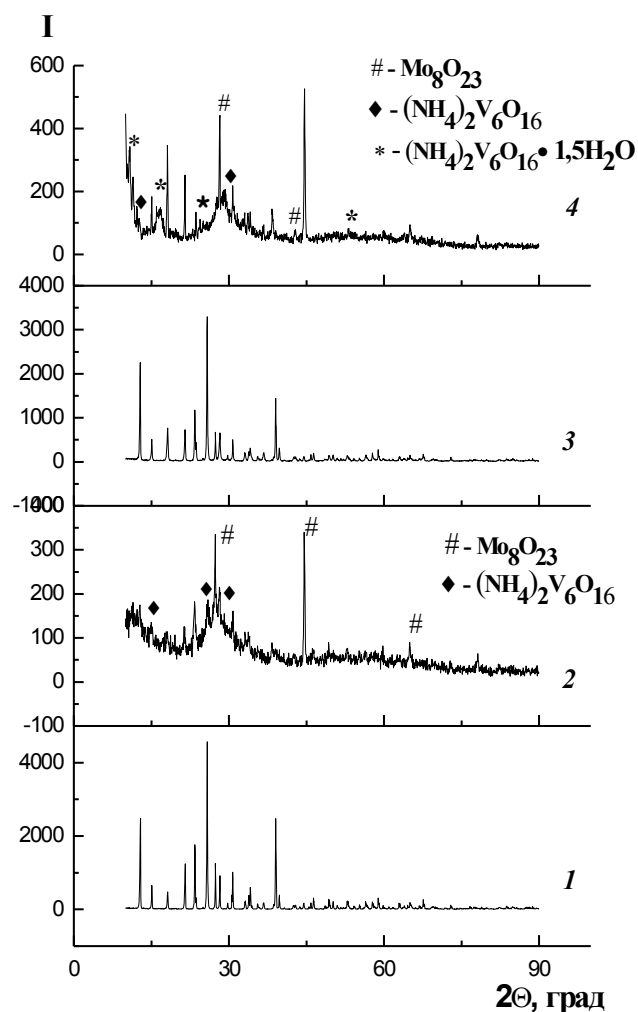


Рис. 14. Рентгенограммы исходной композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ (1) и после механохимической обработки в течение 2 ч на воздухе (2), в этаноле (3), в воде (4)

Совсем иная картина наблюдается при обработке этой композиции на воздухе. МХО в течение 1 ч обуславливает уширение пиков и ослабление интенсивности основных рефлексов. Более длительная активация вызывает частичную аморфизацию образцов. Кроме низкоинтенсивных рефлексов исходных компонентов появляются несколько интенсивных новых рефлексов, которые соответствуют субоксиду молибдена – так называемой фазе Магнелли $\chi\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$ [50]. На рентгенограмме также наблюдаются малоинтенсивные рефлексы, которые могут быть отнесены к гексаванадату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$.

Таким образом, при обработке композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ на воздухе происходит частичное разложение метаванадата аммония с выделением аммиака и образованием гексаванадата аммония. При этом аммиак частично восстанавливает молибден, что приводит к формированию фазы Mo_8O_{23} .

МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ в воде вызывает такие же изменения, как и МХО на воздухе: сначала снижается интенсивность и уширяются рефлексы, а

при более длительной обработке наблюдаются аморфизация исходных компонентов и фиксация интенсивных рефлексов фазы Магнелли $\chi\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$. На рентгенограмме появляются более интенсивные, чем в первом случае, рефлексы гексаванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и его кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, наблюдается аналогичная картина, как и при обработке композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в воде.

Расчетом размеров кристаллитов по уравнению Шеррера установлено уменьшение средних размеров частиц MoO_3 и NH_4VO_3 при обработке во всех средах. При этом удельная поверхность образцов увеличивается, но не так значительно, как в случае механохимической обработки индивидуального MoO_3 . Более длительная обработка приводила к дальнейшему разрушению (при МХО в этаноле) или аморфизации исходных компонентов и формированию новых соединений (при МХО в воде и на воздухе).

Обсуждение полученных результатов

На основе анализа опубликованных данных и по результатам наших работ установлены некоторые общие закономерности изменения физико-химических свойств индивидуальных соединений молибдена и молибден-содержащих систем после МХО. Так, установлено, что повышение энергетической нагрузки на твердое вещество уменьшает размеры его частиц и увеличивает удельную поверхность (наблюдаются некоторые исключения при одновременном протекании химической реакции с образованием новой фазы). Обработка на воздухе сопровождается хаотическим разрушением кристаллов, в то время как в присутствии диспергатора, как правило, наблюдается анизотропная деформация кристаллов с увеличением относительного содержания базальной плоскости и возможностью интеркалирования молекул растворителя в межслойное пространство. Изменения структуры твердых веществ при обработке на воздухе происходят немного быстрее, нежели в присутствии диспергатора, что связано с разницей в отводе тепла от точек локального нагрева, которые возникают при действии механической энергии на твердое тело [2].

Кроме вышеупомянутых общих закономерностей МХО молибденсодержащих катализаторов выявлены и некоторые особенности. Так, для MoO_3 характерны переход орторомбической модификации в моноклинную и восстановление молибдена во всех средах обработки. Установлено, что для димолибдата аммония фазы с частично восстановленным молибденом (субоксиды) образуются только после обработки в воде. МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ на воздухе приводит к образованию MoV_2O_8 . При использовании в смеси одной из аммонийных солей (димолибдат аммония или метаванадат аммония) образуются фазы с частично восстановленным молибденом, в то время как при МХО смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ни один из этих металлов не восстанавливается.

Изменения структуры и морфологии молибденосодержащих катализаторов при МХО сопровождается повышением их активности и селективности в реакциях каталитического окисления органических соединений. При этом изменение структуры катализатора в ряде случаев дает возможность резко изменить направление процесса в сторону образования одного из продуктов парциального окисления, демонстрируя структурную чувствительность в системе реагент-катализатор.

Таким образом, представленные результаты подтверждают значительные перспективы применения метода механохимии для синтеза каталитических композиций различной природы и их использования в каталитических процессах.

1. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, Академкнига, 2004.
2. Хайнике Г., *Трибохимия*, Москва, Мир, 1987.
3. Болдырев В.В., *Успехи химии*, 2006, **75** (3), 203–216.
4. Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*, Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1986.
5. *Механохимический синтез в неорганической химии*, отв. ред. Аввакумов Е.Г., Новосибирск, Наука, 1991.
6. Centi G., Cavani F., Trifiro F., *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, New-York, Plenum Publ., 2001.
7. Volta J.C., Desquesnes W., Moraweck B., Tati boue J.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1981, **7** (2), 1398–1399.
8. Марголис Л.Я., *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1977.
9. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.
10. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knozinger H., *Langmuir*, 1995, **11**, 3027–3034.
11. Mestl G., Verbuggen N.F.D., Knozinger H., *Ibid.*, 1995, **11**, 3035–3041.
12. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knozinger H., *Ibid.*, 1995, **11**, 3795–3804.
13. Mestl G., Verbuggen N.F.D., Lange F.C. et al., *Ibid.*, 1996, **12**, 1817–1829.
14. Полубояров В.А., Киселевич С.Н., Кириченко О.А. и др., *Неорг. материалы*, 1998, **34** (11), 1365–1372.
15. Богущая Л.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1999, **35** (4), 257–261.
16. Lü L., *Mechanical alloying*, Boston, Dordrecht, London, Kluwer Acad. Publ., 1998.
17. Литвин Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.О., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2010, **1** (1), 50–56.
18. Wiczorek-Ciurowa K., Litvin N., Zazhigalov V., *Przemysł chemiczny*, 2011, (7), 1404–1411.
19. McCarron E.M., Calabrese J.C., *J. Solid State Chem.*, 1991, **91** (1), 121–125.
20. Figlarz M., *Prog. Solid State Chem.*, 1989, **19** (1) 1–46.
21. Parise J.B., McCarron E.M., Sleight A.W., *Mater. Res. Bull.*, 1987, **22** (6), 803–811.
22. Krebs B., *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1972, **28** (7), 2222–2231.
23. Mestl G., Srinivasan T.K.K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (4), 451–570.
24. Eda K., *J. Solid State Chem.*, 1991, **95** (1), 64–73.
25. Ходаков Г.С., *Физика измельчения*, Москва, Наука, 1972.
26. Li Z., Li Y., Zhan E. et al., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 15370–15376.
27. Tatibouët J.M., Germain J.E., *J. Catal.*, 1981, **72**, 375–378.
28. Jorgensen B., Kristensen S.B., Kunov-Kruse A.J. et al., *Top. Catal.*, 2009, **52** (2), 253–257.
29. Lin Y.C., Chang C.H., Chen C.C. et al., *Catal. Commun.*, 2008, **9** (5), 675–679.
30. Zhang D., Wang R., Yang X., *Catal. Lett.*, 2008, **124** (3–4), 384–391.
31. Zhan N., Hu Y., Li H. et al., *Catal. Commun.*, 2010, **11** (5), 633–637.
32. Zazhigalov V.A., *Theor. and Exp. Chem.*, 1999, **35** (5), 247–257.
33. Vedrine J.C., Coudurier G., Forissier M., Volta J.C., *Catal. Today*, 1987, **1** (3), 261–280.
34. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., Вечорек-Цюрова К., Литвин Н.С., *Журн. неорг. химии*, 2009, **54** (3), 415–423.
35. Li W., Meitzner G.D., Borry R.W., Iglesia E., *J. Catal.*, 2000, **191** (2), 373–383.
36. Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y., *Appl. Catal. A*, 2010, **374** (1–2), 228–236.
37. Murugan R., Chang H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, (20), 3125–3132.
38. Полубояров В.А., Чумаченко Н.Н., Аввакумов Е.Г., *Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. науки*, 1989, **6**, 130–137.
39. Зажигалов В.А., Халамейда С.В., Литвин Н.С. и др., *Кинетика и катализ*, 2008, **49** (5), 724–733.
40. Coulston G.W., Thompson E.W., Herron N., *J. Catal.*, 1996, **163** (1), 122–129.
41. Кириченко О.А., Паули И.А., Полубояров В.А., *Неорг. материалы*, 1997, **33** (9), 1–7.
42. Siegbahn S., *ESCA, atomic, molecular and solid state structures studied by means of electron spectroscopy*, Uppsala, Almquist and Wiksell., 1967.
43. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., *Электронная спектроскопия кристаллов*, Киев, Наук. думка, 1976.
44. Нефедов В.И., *Рентгено-электронная спек-*

троскопия химических соединений, Москва, Химия, 1984.

45. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.О., Ханіна О.А., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2013, 4 (3), 266–275.

46. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., Литвин Н.С., Вечорек-Цюрова К., *Журн. неорг. химии*, 2009, 54 (12), 1967–1973.

47. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Литвин Н.С., Зажигалов В.А., *Там же*, 2010, 55 (6), 909–918.

48. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренко В.М., *Ксерогели простых и сложных поливанадатов*, Екате-

ринбург, Рос. АН, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела, 2001.

49. Kittaka S., Hamaguchi H., Umezu T., *Langmuir*, 1997, 13 (5), 1352–1358.

50. Gaigneaux E.M., Genet M.J., Ruiz P., Delmon B., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (24), 5724–5737.

Поступила в редакцию 13.03.2015 г.

Механохімічне активування молібденвмісних систем

Н.С. Копачевська, С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27*

Розглянуто й узагальнено результати, отримані при застосуванні механохімії для активування індивідуальних сполук молібдену (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) і складних систем на їх основі ($\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$), які використовують як каталізатори окиснювальних перетворень вуглеводнів і спиртів. Показано вплив тривалості оброблювання (енергетичного навантаження) і середовища, де проводять механохімічну обробку, на структуру зразків, морфологію і склад поверхні, ступінь окиснення іонів металів, розмір гранул, величину питомої поверхні. Встановлено, що механохімічне оброблювання покращує властивості цих композицій у разі застосування їх як каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів і спиртів.

Mechanochemical activation of molybdenum containing systems

N.S. Kopachevska, S.V. Khalameida, V.A. Zazhigalov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel./Fax: (044) 452-93-27*

The available data related to mechanochemical activation of Mo-containing compositions (initial compounds MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and complex chemical systems on their base $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$) used as catalysts in hydrocarbons and alcohols selective oxidation have been summarized and discussed. The comparison of the results derived from different publications shows an increase of specific surface area, decrease of particles size and partial reduction of molybdenum with increase of power loading (rotation speed, time of treatment) which influences the catalytic properties. At the same time, the specific influence of the treatment medium on the samples properties was demonstrated. The possibility to employ specific activation of the samples as a treatment procedure which led to essential change in the mechanism of oxidation reactions was considered. It was established that treatment of the mixtures resulted into formation of new compounds and improved the catalytic properties of the sample. The potential of the mechanochemistry activation for improvement of properties of Mo-containing catalysts was demonstrated.