

Н. С. Литвин, С. В. Халамейда,
член-корреспондент НАН Украины В. А. Зажигалов

Влияние механохимической обработки на свойства MoO_3

Показано, що завдяки механохімічній обробці (МХО) MoO_3 у різних середовищах можна змінювати кристалічну модифікацію оксиду та відносний вміст його кристалографічних площин. В результаті обробки встановлено збільшення $S_{\text{пит}}$ і зменшення розміру частинок. Проведена МХО дає змогу отримати каталізатори з високою селективністю за C_2H_4 й CH_2O при окисненні $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Как известно, активность и селективность катализаторов зависит не только от состава катализатора, но и от метода их приготовления, что связано со структурной чувствительностью реакции [1, 2], или, иными словами, влиянием кристаллографической структуры катализатора. Так, например, высокая селективность образования малеинового ангидрида в реакции окисления *n*-бутана на пирофосфате ванадила [3] достигается на катализаторах, в составе которых имеется большой процент плоскости (100), содержащей спаренные ванадилные группы.

Оксид молибдена (MoO_3) входит в состав многих каталитических систем парциального окисления углеводородов (окисление пропилена, бензола, толуола, акролеина, окислительного аммонолиза пропана и др.) [4, 5]. Селективность окисления 1-бутена на кристаллографической грани (100) MoO_3 максимальна и в несколько раз превышает селективность на других плоскостях [6]. Аналогичная картина наблюдается и при окислении пропена, а окисление изобутена в метакролеин с наибольшей селективностью происходит на грани (101) MoO_3 . Глубокое окисление для первых двух реакций лучше происходит на базальной плоскости (010), а для последней — на плоскости (100).

Получение кристаллических катализаторов с преобладающей ориентировкой по одной с плоскостей весьма сложно. Известные традиционные методы не всегда дают существенный позитивный результат. Одним из перспективных методов приготовления таких катализаторов является механохимическая активация.

Относительно механохимической обработки (МХО) MoO_3 существует незначительное количество публикаций [7–10], в которых показано, что МХО существенно влияет на физико-химические параметры оксида (удельная поверхность, размер кристаллитов, морфология). Однако в упомянутых выше работах исследования проведены в очень узком интервале изменения энергетической нагрузки. В связи с этим, нами рассмотрено влияние МХО MoO_3 на его физико-химические свойства при варьировании условий обработки в широком диапазоне.

Экспериментальная часть. Механохимическую обработку MoO_3 (марки “Specpure”) проводили в высокоэнергетической планетарной мельнице Fritsch Pullverisette-6 (частота вращения барабана 600 об/мин, емкость (250 мл) и шары из карбида вольфрама (диаметр 10 мм), соотношение массы шаров к массе оксида 10 : 1). Энергетическую нагрузку варьировали путем изменения количества оборотов (200–600 об/мин) и времени обработки

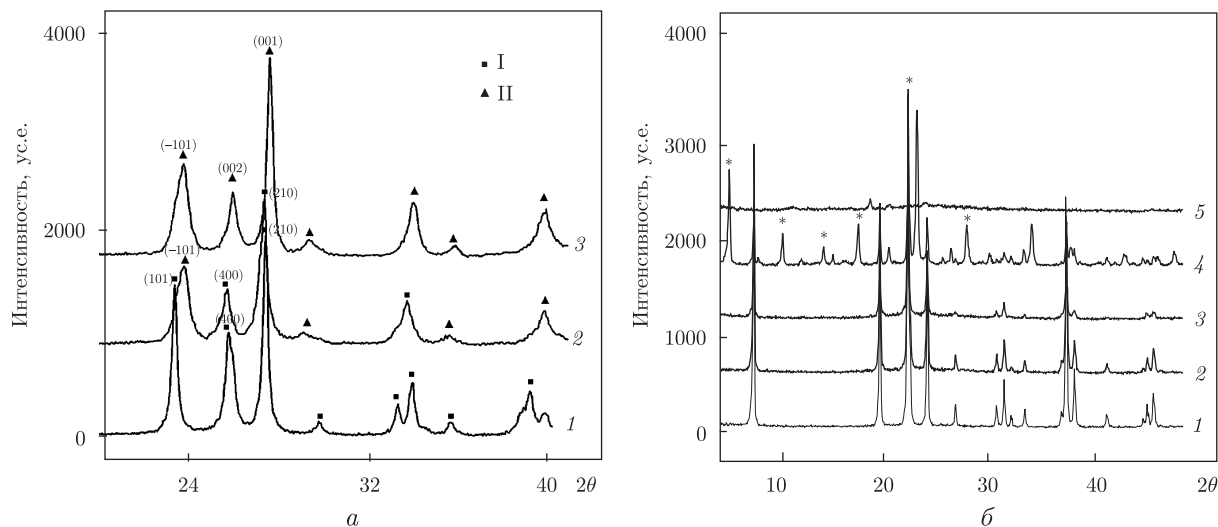


Рис. 1. Рентгенограммы MoO_3 после “сухой” МХО (а) при 200 об/мин (1); 400 об/мин (2); 550 об/мин (3) [модификация MoO_3 орторомбическая (I) и моноклинная (II)] и обработки в воде (б) в течение 30 мин (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 4 ч (4); 8 ч (5).

Звездочка (*) — сингональная модификация сидвилита ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$)

(0,5–16 ч). Механохимическую активацию MoO_3 проводили в водной и органической (этанол) средах, а также на воздухе — “сухая” обработка.

Удельную поверхность образцов измеряли методом тепловой десорбции аргона на приборе “Газохром-1”. Фазовый состав образцов изучен методом порошковой дифракции на дифрактометре Philips PW 1830 (CuK_α -излучение, монохроматор). Размер кристаллитов рассчитан по ширине линий на рентгенограммах с использованием формулы Дебая–Шеррера [11]. ИК-спектры записаны на спектрометре FTSE2000 в области $4500\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Образцы для исследования готовились методом прессования с KBr. Микро-Раман-спектры были получены на спектрографе Dilor Labram (HeNe лазер $632,8\text{ нм}$).

Каталитическую активность образцов в реакции окисления этанола изучали в установке проточного типа со стальным реактором диаметром 8 мм и длиной 15 см. Загрузку реактора проводили, чередуя слой инертного материала (дробленый кварц) и слой катализатора (фракция размером $0,25\text{--}0,50\text{ мм}$). Количество загруженного катализатора 1 см^3 . Окисление этанола (1,5% (об.) в воздухе) проходило в температурном интервале от $120\text{ до }320\text{ }^\circ\text{C}$ при времени контакта $0,02\text{--}0,05\text{ с}$. Анализ исходных компонентов и продуктов реакции осуществляли хроматографически on-line аналогично описанному в работе [12].

Результаты и их обсуждение. На рентгенограмме исходного образца MoO_3 присутствуют все рефлексы, которые совпадают с данными ASTM для его орторомбической модификации с максимальной интенсивностью рефлекса плоскости (400).

При изменении энергетической нагрузки путем вариации количества оборотов (200–550 об/мин) при постоянном времени обработки (4 ч) на воздухе установлены следующие изменения в структуре MoO_3 (рис. 1, а). При 200 об/мин, как и в случае исходного образца, на рентгенограмме присутствуют рефлексы орторомбической модификации MoO_3 . При 400 об/мин, наряду с орторомбической MoO_3 , появляются рефлексы моноклинной модификации, в то время как при большой энергетической нагрузке (550 об/мин) фиксируется только моноклинная модификация MoO_3 . При этом следует отметить, что изменение ин-

тенсивности основных рефлексов наблюдалось уже при минимальной энергетической нагрузке (200 об/мин). Относительная интенсивность рефлекса (400) орторомбической модификации MoO_3 существенно снижалась, в то время как интенсивность рефлекса (210) становилась максимальной. Увеличение энергетической нагрузки привело к доминированию рефлекса (011) моноклинной модификации. Установлено, что в результате обработки фиксируется существенное увеличение удельной поверхности, а расчеты размеров кристаллитов, по уравнению Шеррера, показывают уменьшение размера частиц оксида.

Вариация энергетической нагрузки путем изменения продолжительности обработки (0,5–16 ч) при постоянном количестве оборотов (550 об/мин) также привела к изменению структуры MoO_3 . Уже после одного часа обработки MoO_3 фиксируется переход орторомбической модификации в моноклинную. Увеличение продолжительности обработки не меняет кристаллическую модификацию MoO_3 , но происходит изменение интенсивности основных рефлексов. Относительная интенсивность рефлекса (002) существенно снизилась, в то время как рефлекс (011) был максимальным для всех образцов. Одновременно было отмечено увеличение удельной поверхности оксида. Наблюдалось уширение рефлексов и уменьшение размера кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера, в 3,0–3,5 раза до 15–20 нм.

МХО MoO_3 в этаноле до 4 ч не привела к существенным изменениям вида рентгенограмм, на которых, как и в исходном образце, присутствуют рефлексы орторомбической модификации. При увеличении времени обработки до 8 ч фиксируется частичный переход орторомбической модификации MoO_3 в моноклинную. На рентгенограмме присутствуют рефлексы обеих модификаций, но полного перехода одной модификации в другую, что имеет место при “сухой” обработке, не происходило. При этом наблюдались также изменение интенсивности основных рефлексов и уменьшение размера частиц оксида до 45 нм.

При МХО исходного образца MoO_3 в воде и изменении времени обработки (от 30 мин до 8 ч) при постоянном количестве оборотов (550 об/мин) нами установлены следующие изменения в структуре MoO_3 (рис. 1, б). В интервале времени от 30 мин до 2 ч не происходило существенных изменений в виде рентгенограмм образцов, однако наблюдалось уменьшение интенсивности основных рефлексов по мере возрастания времени обработки. На рентгенограмме образца MoO_3 после 4 ч обработки появлялись рефлексы, соответствующие сингональной модификации сидвилита ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$). Дальнейшая обработка обуславливает аморфизацию образцов, что согласуется с данными авторов [8]. МХО исходного образца MoO_3 в воде при изменении количества оборотов (200–550 об/мин) в условиях постоянного времени обработки (4 ч) привела к появлению на рентгенограммах рефлексов, соответствующих сингональной модификации сидвилита ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$).

Таким образом, согласно данным рентгенофазового анализа, “сухая” МХО MoO_3 , а также обработка в среде этанола привели к изменению как модификации исходного образца, так и ориентации кристалла по плоскостям. Более значительные изменения отмечались при МХО оксида молибдена в водной среде, которая способствовала образованию новой фазы — сидвилита ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$).

Изучение ИК-спектров MoO_3 после обработки в разных средах показало значительное улучшение разрешения спектров и увеличение интенсивности полос, что можно объяснить структурированием образцов. Смещение полосы поглощения, соответствующей двойной связи $\text{Mo}=\text{O}$, свидетельствует об упрочнении этой связи. Напротив, полоса поглощения, характеризующая терминальную связь $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, сдвигается в противоположном направлении и тем самым свидетельствует об удлинении терминальной связи $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (рис. 2).

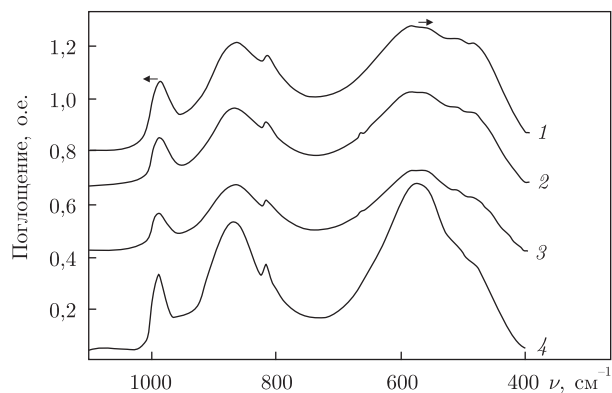


Рис. 2. ИК-спектры MoO_3 после МХО в среде этанола в течение 30 мин (1); 1 ч (2); 4 ч (3); 8 ч (4)

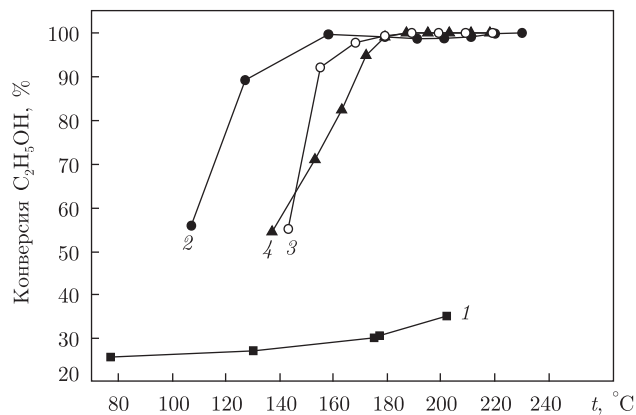


Рис. 3. Кривые зависимости конверсии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ от температуры для MoO_3 : 1 — исходный образец; 2 — после МХО (4 ч) на воздухе; 3 — в воде; 4 — в этаноле

Изучение микро-Раман-спектров образцов, обработанных в воде, показало, что полосы поглощения, которые характеризуют терминальную связь $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ и двойную связь $\text{Mo}=\text{O}$ [13], присутствуют во всех образцах независимо от продолжительности времени обработки. В то же время в спектре образца, который обрабатывался в течение 4 ч, появляются новые полосы (955 и 971 см^{-1}), свидетельствующие о наличии связи $\text{Mo}-\text{OH}$ [14]. Дальнейшая обработка ведет к аморфизации образца. При этом наблюдались смещения полос поглощения, аналогичные изменениям в ИК-спектрах.

Совокупность данных рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии говорит о том, что “сухая” обработка MoO_3 обуславливает анизотропное разрушение кристалла MoO_3 параллельно плоскости, имеющей двойную связь $\text{Mo}=\text{O}$, что фиксирует уменьшение длины двойной связи $\text{Mo}=\text{O}$ и ее увеличение для терминальных связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

Исследование реакции окисления этанола показало, что основными продуктами в присутствии исходного образца MoO_3 и образцов после МХО являются этилен, ацетальдегид, уксусная кислота и оксиды углерода. Установлено, что активность исходного MoO_3 в этом процессе мала. МХО демонстрирует существенный рост как конверсии спирта (рис. 3), так и удельной скорости окисления этанола. Для всех образцов после такой обработки в различных средах конверсия спирта достигает 100% в температурном диапазоне от 180 до 220 °C. Как видно из рис. 3, значительное возрастание конверсии при обработке на воз-

духе наблюдалось в интервале температур от 120 до 150 °С, а в случае воды и этанола эти температуры смещались к 150–180 °С.

Реакция окисления с высокой селективностью проходила по двум основным продуктам — этилену и ацетальдегиду. Для образцов, обработанных в среде этанола и воды, типична высокая селективность по ацетальдегиду, которая достигает максимума (88%) при 180 °С и падает в условиях повышения температуры и времени активации. Рост селективности до 97% (200 °С) наблюдался при увеличении времени обработки для образца, активированного в воздушной среде. Увеличение селективности по этилену (максимальное значение 85% при 270 °С) от времени обработки отмечалось для всех образцов, независимо от среды МХО. Селективность по уксусной кислоте на образцах, обработанных на воздухе и в воде, не превышала 5%, а в этаноле — достигала 15%. Аналогичная низкая селективность отмечалась для всех образцов и по оксидам углерода (не больше 5%).

Следует отметить, что селективность по продуктам в реакции окисления этилового спирта зависит от морфологических особенностей оксидов (табл. 1). Так, MoO₃ орторомбической модификации с доминированием базальной плоскости демонстрирует высокую селективность по этилену, а наличие моноклинной модификации MoO₃ с максимальной интенсивностью от боковой плоскости характеризуется большой селективностью по ацетальдегиду.

Известно, что одним из проблемных вопросов является стабильность активности катализаторов, полученных методом МХО. Нами было установлено, что повышение температуры реакции до 450 °С и ее последующее снижение до оптимальной при прохождении реакции не приводит к изменению показателей, достигнутых ранее при этих температурах.

Таким образом, в ходе проведенных исследований некоторых свойств образцов, полученных в результате МХО, были установлены следующие закономерности. Варьируя условия МХО MoO₃, можно получать разные модификации исходного оксида с преобладанием той или иной плоскости MoO₃. “Сухая” МХО оксида молибдена и обработка в среде этанола обуславливают переход исходной орторомбической модификации в моноклинную, обработка в водной среде — появление новой фазы — сидвилита (MoO₃(H₂O)₂).

Было показано, что в случае МХО на воздухе фиксируется наиболее значительное увеличение удельной площади поверхности образцов. Продолжительная МХО может стимулировать аморфизацию образцов. “Сухая” обработка MoO₃ приводит к анизотропному разрушению кристалла MoO₃ параллельно плоскости, имеющей двойную связь Mo=O. Это, соответственно, обуславливает уменьшение двойной связи Mo=O и увеличение длины терминальных связей Mo–O.

Реакция окисления этанола с высокой селективностью проходила по двум основным продуктам — этилену и ацетальдегиду. МХО демонстрирует существенный рост, как конверсии спирта, так и удельной скорости окисления. Селективность по продуктам зависит от морфологических особенностей оксидов. MoO₃ орторомбической модификации с доми-

Таблица 1. Зависимость селективности по продуктам от морфологии MoO₃

Среда обработки	Модификация MoO ₃	Температура достижения 50% конверсии, °С	Селективность, %	
			ацетальдегид	этилен
Исходный	Орторомбическая (боковая)	180	32	—
MoO ₃ , воздух, 4 ч	Моноклинная (боковая)	120	73	6,4
MoO ₃ , вода, 4 ч	Орторомбическая (базальная)	150	7,0	85,1
MoO ₃ , этанол, 4 ч	Орторомбическая (базальная) + + моноклинная (боковая)	180	6,2	85,3

нированием базальной плоскости обуславливает высокую селективность по этилену (85%), а наличие моноклинной модификации MoO_3 с максимальной интенсивностью от боковой плоскости характеризуется большой селективностью по ацетальдегиду (73%).

1. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.
2. Vedrine J. C., Coudurier G., Forissier M., Volta J. C. Relations between catalytic properties and atomic arrangements of metallic oxides // Catal. Today. – 1987. – **1**, No 3. – P. 261–280.
3. Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J. et al. Mechanochemistry as activation method of the V–P–O catalysts for *n*-butane partial oxidation // Appl. Catal. A: General. – 1996. – **134**. – P. 225–237.
4. Bielanski A., Najbar M. V_2O_5 – MoO_3 catalysts for benzene oxidation // Ibid. – 1997. – **157**. – P. 223–261.
5. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – New York: Plenum, 2001. – 505 p.
6. Volta J. C., Portefaix J. L. Structure sensitivity of mild oxidation reactions on oxide catalysts – a review // Appl. Catal. – 1985. – **18**, No 1. – P. 1–32.
7. Mestl G., Srinivasan T. K. K., Knozinger H. Mechanically Activated MoO_3 . 1. Particle size, Crystallinity and morphology // Langmuir. – 1995. – **11**. – P. 3027–3034.
8. Mestl G., Verbuggen N. F. D., Knozinger H. Mechanically activated MoO_3 . 2. Characterization of defect structures // Ibid. – P. 3035–3041.
9. Poluboyarov V. A., Korotaeva Z. A., Andryushkova O. A. Preparation of Ultrafine Particles by Mechanical Processing // Inorgan. Mater. – 2001. – **37**, No 5. – P. 496–499.
10. Бозуцкая Л. В., Халамейда С. В., Зажигалов В. А. и др. Влияние механохимической обработки на структуру и физико-химические свойства MoO_3 // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – **35**, № 4. – С. 257–261.
11. Липсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – Москва: Мир, 1972. – 379 с.
12. Зажигалов В. А. Влияние добавок висмута на свойства оксидного ванадий-фосфорного катализатора в реакции парциального окисления *n*-пентана // Кинетика и катализ. – 2002. – **43**, № 4. – С. 558–565.
13. Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassgues J.-C. Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxide hydrates // Spectrochimica Acta Part A. – 1995. – **51**. – P. 1323–1344.
14. Eda K. Longitudinal-transverse splitting effects in IR absorption spectra of MoO_3 // J. Solid State Chem. – 1991. – **95**, No 1. – P. 64–73.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 29.12.2009

N. S. Lytvyn, S. V. Khalameida,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. O. Zazhigalov**

Effect of the mechanochemical treatment on properties of MoO_3

It is shown that the mechanochemical treatment of MoO_3 in various media allows one to change an oxide crystalline modification and the relative content of its crystallographic planes. An increase of the surface area and a reduction of the particle sizes are determined. As a result, the catalysts with high selectivity at the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oxidation are obtained.