

УДК 541.128

Т. В. СВИРИДОВА<sup>1</sup>, А. С. ЛОГВИНОВИЧ<sup>1</sup>, Т. М. ЯКИМЕНКО<sup>1</sup>, А. И. КОКОРИН<sup>2</sup>,  
член-корреспондент Д. В. СВИРИДОВ<sup>1</sup>

## СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

sviridova@bsu.by; logvinovich2357@gmail.com; Yakimenko\_TM@mail.ru; sviridov@bsu.by

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

alex-kokorin@yandex.ru

Продemonстрирована возможность сольво­термического осаждения смешанного оксида молибдена-ванадия на инертный носитель из диоксида кремния в виде мезопористых гранул и наночастиц за счет поликонденсации смешанной молибден-ванадиевой кислоты в контролируемых условиях. Показано, что полученные нанесенные катализаторы, представляющие собой твердый раствор  $V_2O_5 : MoO_3$ , характеризуются высокой активностью в реакции окисления тиафена при температуре 250 °С, что позволяет использовать их в качестве основы перспективных систем десульфирования углеводородного сырья.

*Ключевые слова:* катализ, смешанный оксид, молибден, ванадий, химическое осаждение.

T. V. SVIRIDOVA<sup>1</sup>, A. S. LOGVINOVICH<sup>1</sup>, T. M. YAKIMENKO<sup>1</sup>, A. I. KOKORIN<sup>2</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>1</sup>

## SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF SILICA-SUPPORTED MOLYBDENUM-VANADIUM CATALYSTS

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

sviridova@bsu.by; logvinovich2357@gmail.com; Yakimenko\_TM@mail.ru; sviridov@bsu.by

<sup>2</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

alex-kokorin@yandex.ru

The possibility of solvothermal deposition of mixed oxide of molybdenum-vanadium on an inert silica carrier (mesoporous grains, nanoparticles) via the polycondensation of mixed molybdenum- vanadium acid under controlled conditions has been demonstrated. It is shown that the obtained catalysts representing the solid  $V_2O_5 : MoO_3$  solution exhibit the high activity in the reaction of thiophene oxidation at 250 °C and can be used for desulphation of hydrocarbons.

*Keywords:* catalysis, mixed oxide, molybdenum, vanadium, chemical precipitation.

**Введение.** Смешанные оксиды молибдена и ванадия находят широкое применение в качестве гетерогенных катализаторов парциального окисления углеводородов и обессеривания углеводородного сырья [1–4]. Традиционным способом получения указанных смешанных оксидов является высокотемпературное разложение смеси молибдатов и ванадатов аммония [2; 3]. Такой подход обеспечивает, однако, сравнительно небольшой выход двойных оксидов (представляющих собой собственно каталитически активную фазу [1]) и не позволяет добиться высоких значений соотношения «поверхность/объем». Это делает актуальным разработку методов получения молибден-ванадиевых катализаторов в виде высокоактивных фаз двойных оксидов, нанесенных на инертные подложки.

Цель настоящей работы состояла в разработке сольво­термического метода химического осаждения смешанных оксидов молибдена-ванадия на мезопористых и нанодисперсных носителях из диоксида кремния и изучение их каталитических свойств в модельных реакциях селективного окисления углеводородов и серосодержащих органических соединений молекулярным кислородом. Отличительной особенностью сольво­термического синтеза, базирующегося на термоиндуцированной поликонденсации оксо­кислот в водных растворах [5], является возможность

управления размерно-морфологическими характеристиками частиц получаемой оксидной фазы и получения широкого круга смешанооксидных фаз, включая изоморфно-замещенные структуры, характеризующиеся случайным расположением атомов молибдена и ванадия в решетке оксида [4–6]. Последнее обстоятельство обеспечивает существенное повышение концентрации центров V(IV), что благоприятным образом сказывается на каталитической активности смешанного оксида.

**Материалы и методы исследования.** В качестве подложек для нанесения оксидов молибдена-ванадия использовали мезопористые гранулы из диоксида кремния, имеющие удельную поверхность  $95 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также строго сферические частицы  $\text{SiO}_2$  (Nanophase Technologies Corp) со средним размером  $\sim 10 \text{ нм}$ .

Поскольку полученные при высокой температуре пористые гранулы имеют гидрофобную поверхность, то предварительно они были подвергнуты гидрофилизации за счет сонохимической обработки (ультразвуковой генератор Bandelin мощностью  $2700 \text{ Вт}$  при  $22 \text{ кГц}$ ) в течение  $5 \text{ мин}$  в водно-спиртовой смеси ( $9 : 1$ ). Условия и состав раствора для сонохимической обработки подбирали таким образом, чтобы обеспечить осаждение пленки оксида на поверхности пористого носителя с максимальной кроющей способностью.

Прекурсором при синтезе оксидов молибдена-ванадия в водной среде служила смешанная молибден-ванадиевая кислота (мольное соотношение  $\text{V} : \text{Mo} = 1 : 1$ , концентрация  $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ), полученная из смеси растворов парамолибдата и ванадата аммония методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2 в Н-форме.

Электронно-микроскопическое исследование было выполнено с помощью микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec, позволяющим определять элементный состав отдельных морфологических элементов на исследуемой поверхности. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с помощью КР-микроскопа Nanofinder ТП.

Каталитические свойства полученных нанесенных смешанных оксидов были исследованы в диапазоне температур  $200\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$  с помощью реактора проточного типа со стационарным слоем катализатора. Смесь паров бензола и тиофена ( $2 \text{ мас. } \%$ ) подавали в реактор вместе с воздухом (соотношение компонентов паровоздушной смеси  $1 : 10$ ) со скоростью  $70 \text{ мл}/\text{мин}$ . Анализ жидких продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки длиной  $50 \text{ м}$  и плазменно-ионизационного детектора. Количество катализатора составляло  $0,25 \text{ г}$  в расчете на  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ .

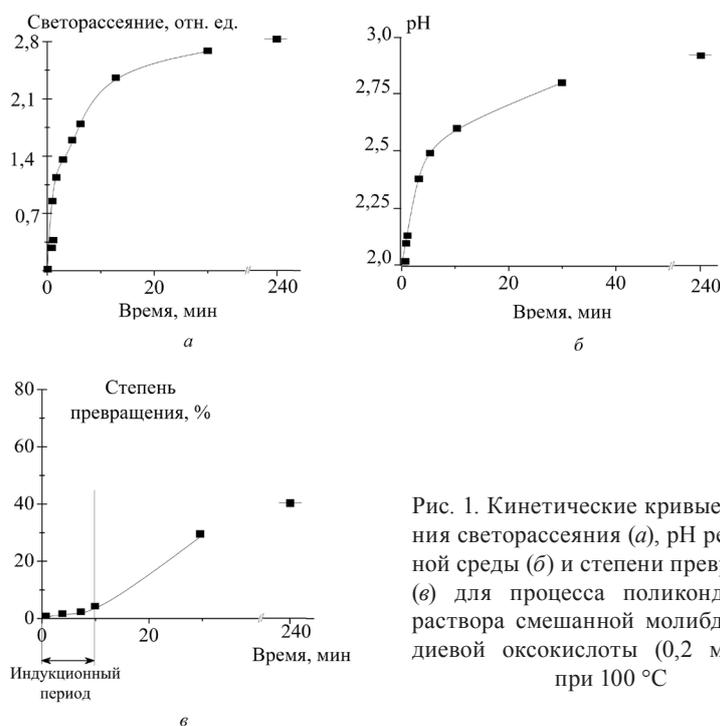


Рис. 1. Кинетические кривые изменения светорассеяния (а), pH реакционной среды (б) и степени превращения (в) для процесса поликонденсации раствора смешанной молибден-ванадиевой оксокислоты ( $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ) при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

**Результаты и их обсуждение.** Кинетика термостимулированных поликонденсационных процессов в растворе смешанной молибден-ванадиевой оксокислоты при 100 °С была изучена путем измерения величины светорассеяния (дает информацию об образовании олигомерных коллоидных частиц в растворе), величины рН реакционной среды и степени конверсии оксокислоты (определяется количеством образующейся оксидной фазы, способной к седиментации). Выполненное исследование показало, что в результате протекания полимеризационно-поликонденсационных процессов, сопровождающихся быстрым увеличением светорассеяния и снижением кислотности среды (рис. 1), в растворе происходит накопление олигомеров, способных к дальнейшей полимеризации, однако в течение достаточно продолжительного индукционного периода (в данных условиях – 10–15 мин) отсутствуют признаки фазообразования. Таким образом, в пределах этого временного окна можно осуществить осаждение смешанного оксида на поверхности инертного носителя, внесенного в раствор оксокислоты, причем такое осаждение не будет сопровождаться формированием частиц дисперсной фазы в объеме раствора.

Выполненное электронно-микроскопическое исследование (рис. 2) показало, что осаждающиеся пленки смешанного оксида молибдена-ванадия (продолжительность осаждения 10 мин) являются неоднородными и характеризуются наличием большого числа непокрытых участков. В то же время трехкратное повторение операции осаждения дает плотную беспористую пленку с высокой кроющей способностью (рис. 2). В случае осаждения смешанного оксида на нанодисперсные сферолиты из диоксида кремния уже на первом этапе наблюдается образование частиц типа «ядро–оболочка», а повторение операции осаждения ведет к агрегации таких частиц с формированием сращенных образований размером 30–40 мкм (рис. 2).

В спектрах КР смешанного оксида  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ , осажженного на пористый диоксид кремния (рис. 3), пик, соответствующий колебаниям кислородных мостиков [6], лежит при  $860 \text{ см}^{-1}$ , т. е. при больших частотах, чем в индивидуальном оксиде ванадия, что указывает на наличие большого числа групп V–O–Mo, являющихся результатом изоморфного замещения части ионов ванадия в решетке  $\text{V}_2\text{O}_5$  на ионы молибдена. Замещение такого рода характерно для смешанных оксидов  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ , формирующихся в сольво-термических условиях [4; 7], причем получаемые таким образом твердые растворы отличаются высокой каталитической активностью в реакциях окисления серосодержащих органических соединений молекулярным кислородом [4; 7]. Как видно из рис. 4, катализаторы  $(\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5) / \text{SiO}_2$  в области низких температур демонстрируют незначительную активность в реакции окисления бензола (степень конверсии бензола не превышает 0,5–0,8 %), что находится в хорошем соответствии с результатами наших предыдущих исследований [4]. В то же время в присутствии таких катализаторов степень превращения тифена,

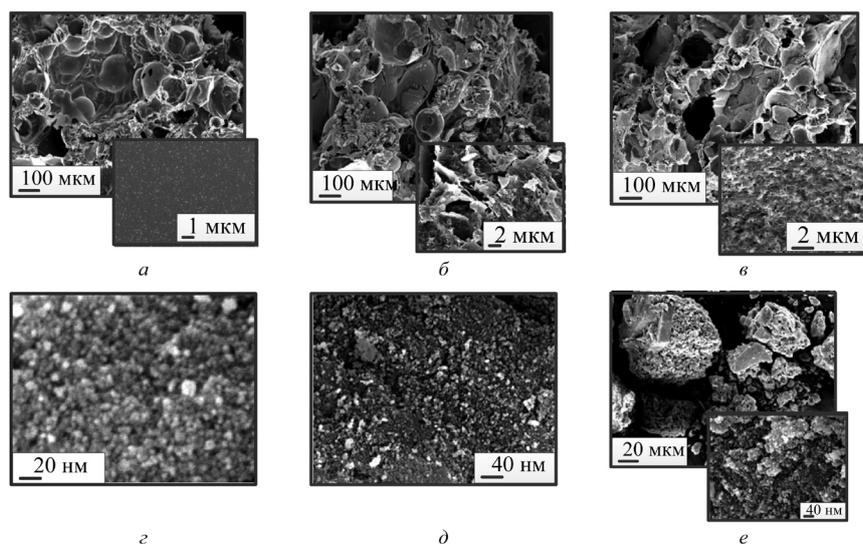


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности гидрофилизированных гранул (а–в) и наночастиц (г–е) диоксида кремния до (а, г) и после (б, д) однократного химического осаждения смешанного оксида  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$  в течение 10 мин; после трехкратного осаждения (в, е)

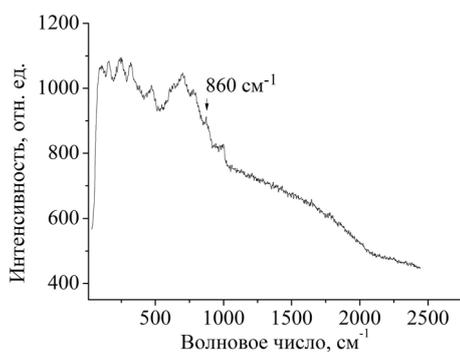


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния смешанного оксида  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ , нанесенного на мезопористый носитель из диоксида кремния

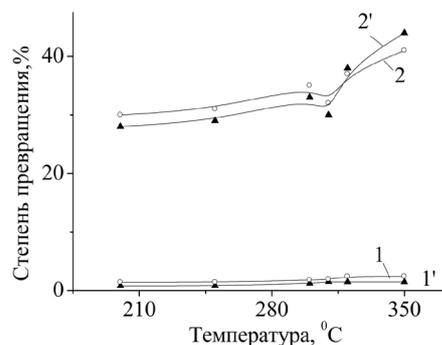


Рис. 4. Зависимость степени конверсии бензола (1, 1') и тиофена (2, 2') от температуры для смешанного оксида  $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ , нанесенного на мезопористые гранулы (1, 2) и наносферолиты (1', 2') из диоксида кремния

введенного в бензол, достигает 40 % уже при малых температурах (250 °C). Это позволяет рассматривать смешанные оксиды молибдена-ванадия на инертном носителе, полученные методом химического осаждения из растворов смешанных оксокислот в сольвотермических условиях, в качестве перспективного гетерогенного катализатора десульфирования углеводородного сырья. При этом переход к нанесенным катализаторам позволяет существенно снизить расход активного смешанного оксида и открывает возможность управления его морфологией и величиной удельной поверхности.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ (грант X15-078).

### Список использованной литературы

1. Surface active sites of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  catalyst / A. Satsuma [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. N 4. – P. 1484–1490.
2. Окисление бензола в присутствии тиофена на ванадий-молибденовом катализаторе / Т. В. Свиридова [и др.] // *Хим. физика.* – 2013. – Т. 32, № 5. – С. 50–54.
3. Окисление додекана на ванадий-молибденовом катализаторе / Т. В. Свиридова [и др.] // *Хим. физика.* – 2012. – Т. 31, № 11. – С. 28–32.
4. Окисление бензола и тиофена на смешанном наноструктурированном ванадий-молибденовом оксиде / Т. В. Свиридова [и др.] // *Хим. физика.* – 2013. – Т. 32, № 4. – С. 29–34.
5. *Livage, J.* Sol-gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // *Progr. Solid State Chem.* – 1988. – Vol. 18. – P. 259–341.
6. *Авдеев, В. И.* Моделирование активных центров нанесенных катализаторов  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ . Теоретический анализ оптических свойств методом DFT / В. И. Авдеев, Г. М. Жидомиров // *Журнал структурной химии.* – 2005. – Т. 46. – С. 599–612.
7. *Sviridova, T. V.* Nano- and microcrystals of *molybdenum* trioxide and metal-matrix composites on their basis / T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V. Sviridov // *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / ed. by M. Ortiz [et al.]. – NY, 2012. – P. 147–179.

Поступило в редакцию 20.01.2016