

Механохимическая модификация V-содержащих катализаторов

С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
03164, Киев-164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Рассмотрены и обобщены результаты, полученные при применении механохимии для активации оксидных систем на основе ванадия (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), используемых в качестве катализаторов парциального окисления углеводородов. Проанализированы данные о влиянии природы диспергатора и величине энергетической нагрузки на физико-химические свойства оксидных систем. Установлено, что среда, в которой проводится механохимическая обработка, влияет на структуру простых и сложных оксидов, морфологию и состав поверхности, степень окисления ионов металлов, размер гранул и величину удельной поверхности. Показано, что применяя механохимическую обработку, можно активизировать системы и улучшать их каталитические свойства в реакциях парциального окисления углеводородов.

1. Введение

Более 90 % промышленных производств органического и нефтехимического синтеза в своих технологиях используют каталитические процессы. Современные технологии получения катализаторов основаны на хорошо изученных методах, таких, как проведение реакций в растворах, газофазный синтез, применение высоких температур для спекания твердых веществ. Несмотря на большую трудоемкость, дальнейшее совершенствование известных методов часто малоэффективно и существенно не улучшает свойства катализаторов.

В последние годы большое внимание уделяется развитию альтернативных методов получения катализаторов, что привело к созданию нового направления – "Нетрадиционного синтеза катализаторов", представленное на конференциях по катализу: "Advanced Techniques in Catalyst Preparation", USA, 1995; "Heterogeneous Hydrocarbons Oxidation", USA, 1996; 11th Int. Congress on Catalysis, USA, 1996; "New Development in Selective Oxidation", USA, 1997; 12th Int. Congress on Catalysis, Spain, 2000; 4th World Congress on Oxidation Catalysis, Berlin / Potsdam, Germany, 2001.

Одним из перспективных альтернативных методов получения новых катализаторов и активации уже существующих может быть механохимическая обработка (МХО) твердых тел. Несмотря на большой материал, накопленный в области механохимии, отсутствие систематических исследований в катализе не позволяет реализовать возможности применения механохимических методов при создании эффективных катализаторов различных процессов, в том числе парциального окисления углеводородов. В данной работе рассмотрены некоторые аспекты использования механохимии для модифицирования и приготовления катализаторов на основе ванадия, являющихся основой многих промышленных катализаторов.

МХО осуществляют в аппаратах, различающихся видом механического воздействия на твердое тело. В

одних случаях это может быть удар, в других – раскалывание, в третьих – истирание или раздавливание и т. д. Цель воздействия – максимально преобразовать затрачиваемую энергию в работу на пластическую деформацию, дробление, истирание для достижения глубокого изменения структуры. Обработка твердого тела в различных аппаратах отличается количеством подведенной энергии, скоростью нагружения и, как результат, – типом деформации. Оценка эффективности механического воздействия на твердое тело различных видов обработки показала, что наиболее эффективно подвод энергии к твердому телу реализуется при обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице [1]. При малых скоростях и низкой интенсивности подвода энергии к месту контакта поглощаемая твердым телом энергия рассеивается в основном в виде тепла. При увеличении скорости нагружения подводимая энергия не успевает рассеиваться, накапливается в виде деформаций, образуются трещины, что в конечном итоге ведет к разрушению твердого тела. При больших энергетических нагрузках обычно быстро устанавливается размер частиц, при котором новые микротрещины не образуются, а начинается пластическое течение материала. Особенностью пластической деформации является ее анизотропия, кристалл деформируется по определенным кристаллографическим граням. В период пластического течения материала интенсивно образуются дефекты. В результате может деформироваться или измениться тип кристаллической решетки, наблюдаются фазовые переходы с образованием плотноупакованной структуры. В местах контактов трущихся тел твердые вещества деформируются и даже плавятся, образуются горячие точки, в которых происходят возбуждение молекул и разрыв связей. При измельчении твердых тел в высокоэнергетических мельницах часто наблюдается аморфизация поверхности, может происходить упорядочение, кристаллизация, возможно также ускорение диффузионных процессов.

Для снижения затрат энергии на измельчение и достижения более высокой дисперсности материала используют эффект П.А. Ребиндера – снижение твердости за счет добавок посторонних веществ. В их качестве могут выступать поверхностно-активные вещества (спирты, органические кислоты, амины). Механизм этого явления заключается в том, что добавляемые вещества адсорбируются в местах дефектов кристаллической решетки твердых тел, например в микротрещинах, снижая поверхностную энергию и облегчая развитие трещин разрушения (необратимая деформация), с одной стороны, а также адсорбция приводит к возникновению сил взаимного электростатического отталкивания адсорбционных слоев, расположенных на противоположных стенках микротрещин, с другой стороны. В итоге возникает расклинивающий эффект, усиливающий разрушающее воздействие и значительно снижающий внешние энергетические затраты на процесс измельчения.

Опубликован ряд обзоров, посвященных МХО твердых тел [2–7]. Не останавливаясь на них подробно, отметим лишь некоторые последствия МХО, влияющие на физико-химические свойства твердых веществ. В результате механического воздействия в определенных (приконтактных) областях твердого тела создается поле напряжений. Физико-химические изменения, возникающие в результате МХО, есть следствием релаксации поля напряжений в твердом теле после механического воздействия на него. Релаксация этого поля может происходить несколькими путями: выделение тепла, образование новой поверхности и различного рода дефектов в кристаллах и выход последних на поверхность, возбуждение химических реакций. Доля поглощенной энергии, приходящаяся на увеличение поверхности, составляет всего несколько процентов ее величины, остальное приходится на образование дефектов. Именно это, а не формирование новой поверхности является причиной повышения реакционной способности твердых веществ. Процесс образования дефектов имеет термодинамическую природу: система стремится минимизировать свою свободную энергию, локализация избыточной энергии на дефектах более выгодна. Появление дефектов изменяет такие физико-химические свойства твердых веществ, как работа выхода электрона, магнитные, электронные свойства, параметры решетки и др. Результатом может быть изменение каталитических свойств уже известных катализаторов и синтез новых веществ, перспективных для использования в катализе.

2. Механохимическое модифицирование и синтез оксидных систем, содержащих ванадий

2.1. Механохимическое модифицирование V_2O_5

Одним из первых исследований по влиянию МХО на свойства оксида ванадия (V) является работа [8]. В ней изучено изменение физических свойств кристалла

V_2O_5 ; уменьшение размеров микроблоков, искажение кристаллической решетки от продолжительности обработки в планетарной и вибрационной мельницах при близких дозах энергии. Более значительные изменения параметров кристаллической решетки наблюдались при обработке оксида ванадия в высокоэнергетической планетарной мельнице. К сожалению, этим исчерпывалась первичная информация о свойствах механохимически обработанного V_2O_5 . Попытки разобраться в природе влияния механической энергии на твердое тело не предпринимали, поэтому вопрос о причинах изменения физико-химических свойств V_2O_5 в процессе МХО долгое время оставался невыясненным.

Позднее было показано, что в процессе измельчения V_2O_5 изменяется валентное состояние ванадия. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено [9] появление восстановленных ионов V^{4+} . После МХО в шаровой мельнице наблюдали [10] восстановление V_2O_5 в присутствии магния, алюминия и титана. Авторы работы [11] методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ЭПР зарегистрировали незначительное количество парамагнитных ионов V^{4+} и V^{3+} , концентрация которых увеличивалась с возрастанием продолжительности МХО. Установлено также [11] образование дефектной структуры V_6O_{13} .

Таким образом, были получены результаты по изменению физико-химических свойств оксида ванадия после МХО, но авторы данных работ не проводили исследований каталитических свойств модифицированного V_2O_5 .

Нами совместно с Институтом катализа и физико-химии поверхности Польской академии наук были проведены систематические исследования по модифицированию структуры V_2O_5 [12–14]. Применялись различные типы мельниц с варьированием условий обработки (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика различных типов мельниц

Тип мельницы	Среда обработки	Время обработки, мин	Частота вращения барабана, об./мин	d/m , мм	Q
Планетарная	Этанол, вода	1–30	3000	10/450	960
	Сухая				
	Вода+бензол Вода+этанол				
Вибрационная	Вода	30–120	50*	12/180	18
Аттритор	”	2880	60	10/10	2

Примечание: d – диаметр шаров; m – масса шаров; Q – количество энергии, поглощенное твердым телом за единицу времени на 1 кг вещества, Вт/мин;

* Частота вибрации, Гц.

При сухой обработке V_2O_5 в планетарной мельнице с высокой энергетической нагрузкой в соответствии с классической теорией уменьшаются размеры частиц и соответственно увеличивается удельная поверхность образца. Уменьшение размеров гранул подтверждается значительным увеличением ширины основных дифракционных пиков кристалла без изменения их относительной интенсивности (рентгенофазовый анализ – РФА). Это позволило нам сделать вывод о том, что сухая обработка оксида ванадия ведет к хаотическому дроблению кристаллов без преобладающего направления сдвиговых деформаций. В результате обработки на поверхности полученных образцов появляется незначительное количество ионов V^{4+} , о чем свидетельствует наличие сигнала ЭПР со сверхтонкой структурой, а также возникновение и рост интенсивности низкоэнергетической компоненты в рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) $V-2p$ -электронов и изменение атомного соотношения O/V на поверхности, по данным РЭС (табл. 2).

Интересные результаты получены при МХО V_2O_5 в водной среде. До определенного времени изменения свойств V_2O_5 происходят аналогично наблюдаемым при сухой обработке. Однако после 30 мин обработки были отмечены резкие изменения свойств оксида ванадия: рефлексы фазы V_2O_5 полностью исчезли из спектра и методом РФА регистрировалось появление новых пиков, относящихся к фазе VO_2 . Образование фазы VO_2 подтверждалось также методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Появление новой фазы сопровождалось резким снижением величины удельной поверхности образца (табл. 2).

Анализ поверхности образцов методом РЭС показал, что при обработке оксида ванадия в водной среде с увеличением времени обработки интенсивность низкоэнергетической компоненты растет, т. е. содержание ионов V^{4+} значительно увеличивается (табл. 2), что подтверждается и методом ЭПР.

Исходя из полученных данных, нами предложен один из возможных механизмов данного процесса, заключающийся в следующем: в случае обработки оксида ванадия (V) в воде сначала кристаллы хаотически разрушаются, накапливаются дефекты структуры, которые, в свою очередь, являются центрами развития топохимических реакций. На этих центрах с избыточной энергией вода разлагается с выделением атомарного водорода и гидроксильных радикалов. Водород восстанавливает V_2O_5 , а радикалы рекомбинируют с образованием перекиси водорода. Наличие перекиси водорода и пероксокомплексов ванадия было подтверждено нами физическими методами. Несколько позже механокаталитическое разложение воды на водород и кислород на оксидах меди, никеля и кобальта наблюдали и японские ученые [15, 16].

Таблица 2. Динамика свойств V_2O_5 при МХО в различных мельницах

Тип мельницы	Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{уд}$, м ² /г	РФА I_{010}/I_{110}	РЭС		
					V^{4+}	V^{5+}	V^{4+}/V^{5+}
–	–	0	4,1	1,3	–	517,8	0
Планетарная	сухая	2	6,2	1,1	516,9	517,8	0,05
”	”	10	10,6	1,2	516,8	517,7	0,08
”	”	12	13,8	1,2	516,3	517,6	0,09
”	”	20	22,5	1,3	516,4	517,7	0,10
”	вода	2	4,8	1,2	0	517,8	0
”	”	20	27,0	1,0	516,4	517,8	0,04
”	”	30	1,6	**	516,2	517,6	0,41
”	этанол	2	5,6	1,4	–	517,6	0
”	”	10	6,4	2,2	516,6	517,8	0,05
”	”	20	8,0	4,1	516,5	517,9	0,13
”	”	30	8,2	4,2	516,1	517,6	0,37
Вибрационная	вода	30	4,1	1,3	Не определяли		
”	”	60	8,6	1,2	”	–	”
”	”	120	6,5	1,2	”	–	”
Аттритор	”	2880	11,8	0,88	”	–	”

Примечание. Здесь и в табл. 8, 9, 11, 12: $S_{уд}$ – удельная поверхность катализатора.

* Энергия связи 2р-электронов V^{4+} в VO_2 составляет 516,0 эВ.

** Образуется фаза VO_2 .

МХО V_2O_5 в среде этанола также вело к увеличению удельной поверхности образцов (табл. 2), хотя менее значительному, чем в предыдущих случаях. Уменьшение размеров кристаллов оксида ванадия сопровождалось его структурными изменениями. Наблюдалось достаточно резкое увеличение относительной интенсивности рефлекса, соответствующего плоскости (010), которая содержит ванадилльные группы (табл. 2). Ширина пиков на дифрактограмме при этом не изменялась. Исследования образцов методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показали, что в результате МХО V_2O_5 в этаноле изменяется морфология гранул V_2O_5 : исходные сферические частицы приобретают вид пакета продолговатых призм. Следовательно, в результате МХО V_2O_5 в этаноле происходит анизотропная деформация со сдвигом слоев при разрыве связей $V = O \dots V = O$, которая ведет к увеличению относительного содержания базальной плоскости (010) и росту содержания $V = O$ -групп на поверхности. По данным РЭС, на поверхности V_2O_5 появляются восстановленные ионы V^{4+} , содержание которых растет с увеличением времени обработки (табл. 2). Появление ионов V^{4+} может быть связано с окислительно-восстановительной реакцией при участии этанола и затрагивает только поверхностные слои без фазового перехода. При высокой концентрации восстановленных ионов ванадия энергия связи O-1s-

электронов уменьшалась, что характеризует повышение электронной плотности на атомах кислорода поверхности оксида.

Обработка V_2O_5 в аппарате с меньшей энергетической нагрузкой (вибромельнице) привела к незначительному увеличению величины удельной поверхности без изменения структуры оксида ванадия даже при длительной обработке (табл. 2). При МХО в низкооборотной шаровой мельнице (аттритор) уменьшалась относительная интенсивность рефлекса кристаллографической грани (010) и происходила частичная аморфизация образца (галло-эффект). В обоих случаях не установлено существенного изменения степени окисления ванадия (ЭПР).

Авторы работы [17] продублировали исследования по модифицированию микроструктуры V_2O_5 путем МХО, результаты которого были опубликованы нами в 1997 г. [13]. Данные РФА показали [17], что МХО V_2O_5 в планетарной мельнице (150 об/мин, время обработки от 3 до 20 ч) приводит к уменьшению относительной интенсивности кристаллографических граней кристаллов, наблюдаются галло-эффект и аморфизация частиц V_2O_5 . По данным сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) после 3 ч МХО разрушаются крупные кристаллы V_2O_5 , которые со временем обработки (10 ч) измельчаются в более мелкие частицы. Увеличение продолжительности обработки до 20 ч ведет к реагломерации мелких частиц. С увеличением времени МХО (от 3 до 20 ч) значения энергии связи $V-2p$ -электронов уменьшаются, что свидетельствует о восстановлении 5-валентного ванадия до V^{4+} и V^{3+} путем удаления кислорода решетки. Авторами установлено, что образование восстановленных частиц V^{4+} и V^{3+} зависит от "предыстории" МХО. Таким образом, в данной работе полностью подтвердились результаты наших исследований по V_2O_5 .

Нами было показано, что изменения, происходящие в твердом теле в результате механического воздействия, влияют на каталитические свойства V_2O_5 в процессах парциального окисления углеводородов (табл. 3).

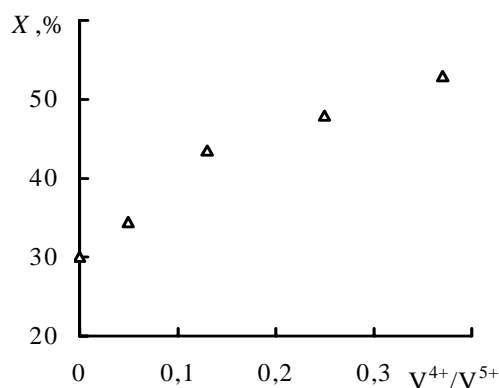


Рис. 1. Зависимость конверсии n -бутана от соотношения ионов V^{4+}/V^{5+} на поверхности V_2O_5 после МХО

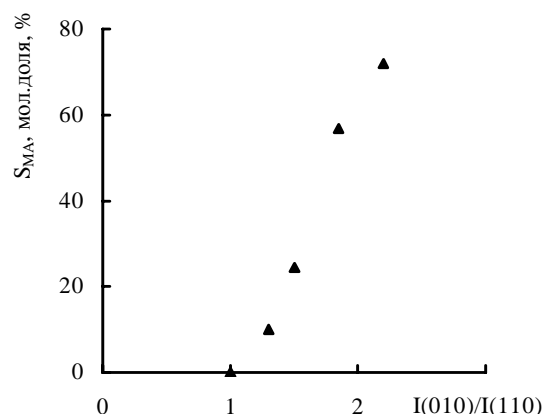


Рис. 2. Зависимость селективности образования МА в реакции окисления n -бутана от относительной интенсивности кристаллографической грани (010) V_2O_5 после МХО

Сухая обработка V_2O_5 в планетарной мельнице увеличивает конверсию n -бутана, однако удельная активность катализатора изменяется мало. Следовательно, наблюдаемое изменение активности V_2O_5 в реакции окисления n -бутана может быть связано с увеличением его удельной поверхности в процессе обработки. Селективность образования малеинового ангидрида (МА) при этом изменяется незначительно, что может быть связано с низкой концентрацией восстановленных ионов V^{4+} на поверхности оксида. Аналогичная тенденция наблюдается и на образцах оксида ванадия после МХО в воде в вибромельнице и аттриторе. Увеличение концентрации ионов V^{4+} , стимулируемое МХО в этаноле, повышает активность образца в реакции окисления n -бутана.

Таблица 3. Свойства V_2O_5 в реакциях окисления углеводородов

Среда обработки	Время обработки, мин	Окисление n -бутана			Окисление бензола		
		$X, \%$	$S_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$	$W 10^4, \text{ моль/ч} \cdot \text{м}^2$	$X, \%$	$S_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$	$B_{MA}, \text{ мол.доля, } \%$
—	—	27,0	7,0	2,3	50,0	0	0
Воздух (П)	10	59,8	7,4	2,5	50,0	15,0	7,5
Вода (П)	20	—	—	—	50,0	2,0	1,0
Вода (П)	30	78,5	12,9	2,6	50,0	58,0	29,0
Этанол (П)	10	34,5	9,8	2,0	50,0	68,0	34,0
Этанол (П)	20	43,5	12,6	2,1	50,0	72,4	36,2
Этанол (П)	30	53,0	48,0	2,3	50,0	81,4	40,7
Вода (В)	30	42,0	7,1	2,2	50,0	4,0	2,4
Вода (А)	2880	63,0	6,8	2,3	50,0	14,0	8,4

Примечание. W – удельная скорость окисления n -бутана, B_{MA} – выход малеинового ангидрида; в скобках указан тип мельницы: П – планетарная, В – вибрационная, А – аттритор. Здесь и в табл. 6, 8, 12: X – конверсия углеводородов, S_{MA} – селективность по малеинового ангидриду

Зависимость, представленная на рис. 1, свидетельствует, что между конверсией *n*-бутана и соотношением ионов V^{4+}/V^{5+} на поверхности наблюдается достаточно хорошая корреляция. Увеличение относительной доли базальной плоскости (010) V_2O_5 , содержащей ванадильную группу $V=O$, приводит к росту селективности образования МА в окислении *n*-бутана (рис. 2).

В реакции окисления бензола на исходном V_2O_5 продукты парциального превращения не образуются. МХО повышает его реакционную способность в направлении селективного окисления (в табл. 3 представлены данные о селективности образования МА, достигнутые при конверсии углеводорода 50 %). Наблюдающийся значительный рост селективности и выхода МА на образцах после МХО в этаноле объясняется увеличением доли ванадильной плоскости и восстановлением оксида ванадия.

Выход МА при окислении *n*-бутана на V_2O_5 после МХО превосходит величины, достигнутые на лучших патентных образцах, не содержащих в своем составе одновременно ванадий и фосфор (табл. 4). При окислении бензола на V_2O_5 после МХО выход МА (мол. доля 54 %) приближается к показателям промышленных промотированных V_2O_5/MoO_3 - катализаторов, однако катализатор V_2O_5 , полученный методом МХО, работает при температурах на 80 °С ниже.

Таблица 4. Сравнение выхода малеинового ангидрида (ВМА) при окислении *n*-бутана на запатентованных образцах и на катализаторе, полученном методом МХО

Образец	ВМА, мол. доля, %	Источник информации
$Zn_{0,2}VNb_{1,2}O_x$	22,5	Pat. 4293443 USA IS3 B 01J 27/198. Publ.06.10.81
$TiPO_4$	19,0	Pat. 4085121 USA IS3 B 01J 27/18. Publ.18.04.78
V_2O_5 МХО (Э)	25,4	Наши данные

Примечание: Э—этанол.

Одной из важных проблем является стабильность работы катализатора после МХО. Превышение оптимальной температуры работы образца на 150 °С с последующим снижением до оптимальной не уменьшает его активность в реакциях окисления углеводородов. После такой термической обработки катализатор не теряет активности на протяжении 70 ч работы.

Сопоставление различных способов измельчения показало, что максимальный эффект механического воздействия на V_2O_5 достигается при обработке в аппарате с высокой энергетической нагрузкой (планетарная мельница).

2.2. Механохимическое модифицирование и синтез системы $V_2O_5-TiO_2$

Механохимические методы могут быть использованы и при приготовлении нанесенных ванадиевых

катализаторов, которые обычно готовят пропиткой или соосаждением. В работе [18] использовано совместное измельчение V_2O_5 с материалом носителя (Al_2O_3 , TiO_2), при этом более мягкое соединение наносилось ("намазывалось") на поверхность частицы твердого оксида. Достигнута такая же дисперсность материала на носителе, как и при пропитке.

В работе [19] изучено распределение Sb_2O_3 и V_2O_5 в TiO_2 после совместной МХО этих оксидов. По данным РЭС, увеличение соотношения $Sb-3d_{3/2}:Ti-2p_{1/2}$ повышает дисперсность Sb_2O_3 на TiO_2 , причем процесс протекает более успешно при малом времени МХО и в присутствии небольшого количества воды в системе, а также после дополнительного прокаливании образца при 723 К. Аналогичные данные получены и для V_2O_5 на TiO_2 . Следовательно, путем совместного измельчения оксидов можно легко диспергировать их на поверхности TiO_2 . Дисперсность ванадиевой фазы, полученной механохимическим методом, значительно выше, чем достигаемая при термической обработке смеси оксидов в условиях достаточно высокой температуры.

$V_2O_5-TiO_2$ -система после МХО в планетарной мельнице (145 об/мин, время обработки от 1 до 20 ч) детально изучена в работе [20]. Авторами методом ЯМР установлено, что после совместного измельчения образуются два различных типа октаэдрически координированного ванадия – частицы $V^{5+}(I)$ и $V^{5+}(II)$, прочно связанные с TiO_2 , причем $V^{5+}(I)$ образуются в процессе МХО, тогда как $V^{5+}(II)$ возникают преимущественно при термической обработке. Наличие сигнала в спектре ЭПР со сверхтонкой структурой после обработки смеси оксидов $V_2O_5-TiO_2$ свидетельствует о появлении изолированных парамагнитных центров. Наблюдается образование трех различных их типов, а именно:

- V^{4+} -центры, образованные за счет удаления кислорода из решетки V_2O_5 (V_2O_{5-x});
- ванадильные группы VO^{2+} ($V^{4+}(I)$) с атомом ванадия в октаэдрической симметрии с аксиальным искажением;
- ($V^{4+}(II)$), при этом атом ванадия также находится в октаэдрической координации, но имеет различную длину связей по сравнению с $V^{4+}(I)$.

Кроме того, измерениями магнитной восприимчивости определено наличие ионов V^{3+} , концентрация которых увеличивается в процессе измельчения.

В работе [21] установлено, что при МХО смеси оксидов V_2O_5 и TiO_2 (мол. доля анатаза 89 % / мол. доля рутила 11 %) в шаровой мельнице оксид ванадия наносится на поверхность TiO_2 . Полученный таким образом катализатор высоко активен в реакции окисления толуола, но при этом селективность по бензальдегиду и бензойной кислоте по сравнению с таковой исходного образца не изменяется. Увеличение активности катализатора авторы связывают с образованием монослойного V_2O_5 .

Нами изучена [22] МХО смеси V_2O_5 – TiO_2 (мол. доля V_2O_5 10 %) в высокоэнергетической планетарной мельнице. Результаты исследования поверхности образцов методом РЭС (табл. 5) показали, что МХО смеси оксидов V_2O_5 – TiO_2 мало влияет на значения энергии связи электронов элементов данной системы. Это указывает на то, что в процессе обработки валентное состояние элементов не изменяется, значения энергии связи V - $2p$ -электронов имеют величину, характерную для ванадия в степени окисления +5, а энергия связи Ti - $2p$ -электронов – характерную для титана (+4). Таким образом, в отличие от результатов, полученных при МХО V_2O_5 , в данной сложной оксидной композиции ванадий не восстанавливается.

Таблица 5. Результаты исследования поверхности V_2O_5 – TiO_2 образцов методом РЭС

Среда обработки	Время обработки, мин	РЭС					
		Энергия связи электронов, эВ			Ti/V	O/V	C/O
		Ti 2p	V 2p	O 1s			
–	–	459,2	517,7	530,8	1,31	4,78	0,42
Этанол	10	459,1	517,6	531,3	2,02	6,20	0,61
Этанол	20	459,1	517,6	521,0	1,83	5,80	0,60
Этанол	30	459,3	517,6	530,9	2,06	6,69	0,60
Вода	10	459,2	517,6	531,0	0,90	4,37	0,40
Вода	20	459,4	517,9	531,4	0,91	4,19	0,41
Вода	30	459,3	517,8	531,1	1,09	4,56	0,42

В то же время анализ состава поверхности образцов показал, что в процессе обработки атомное соотношение элементов значительно изменяется. Как видно из табл. 5, при обработке в этаноле поверхностное соотношение Ti/V увеличивается, тогда как в воде – уменьшается. При обработке в этаноле соотношение O/V и C/O растет, указывая на то, что при этом происходит прочная фиксация этанола или продуктов его превращения образцом. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при МХО в воде атомное соотношение O/V и C/O практически не изменяются.

Микро-раман спектры смесей V_2O_5 – TiO_2 , полученные для различных участков приповерхностного слоя образцов, показали, что после 10 и 20 мин обработки в воде (рис. 3, а) в точках А и Б, наблюдалось значительное различие в соотношении интенсивностей полос 145/155 и 645/1000 cm^{-1} , характеризующих соотношение V_2O_5/TiO_2 , что свидетельствует о гетерогенности полученной смеси порошков. После 30 мин обработки (рис. 3, б) отмечены практически одинаковые значения соотношения интенсивностей указанных полос в точках А и Б, что свидетельствует о гомогенизации V_2O_5 – TiO_2 -системы. При обработке данной смеси в этаноле уже через 20 мин наблюдали практически одинаковые со-

отношения интенсивности полос поглощения в различных точках образцов, что указывает на достижение гомогенности в системе.

Полученные результаты с учетом данных о механохимическом модифицировании V_2O_5 [14] позволили предложить следующий механизм модификации V_2O_5 – TiO_2 -системы при МХО. Обработка смеси в этаноле ведет к анизотропной деформации кристаллов V_2O_5 и росту относительного содержания плоскости (010). Наблюдаемое увеличение концентрации титана на поверхности (уменьшение соотношения V/Ti) при МХО в этаноле свидетельствует о том, что процессы разрушения кристаллов V_2O_5 сопровождаются нанесением оксида титана, находящегося в избытке, на поверхность оксида ванадия. В воде происходит хаотическое разрушение кристаллов V_2O_5 , его частичное растворение с образованием пероксокомплексов поливанадиевых кислот. Результатом этого является конкуренция двух процессов – нанесение TiO_2 на V_2O_5 и одновременная пропитка растворенным ванадием, что и уменьшает поверхностное отношение Ti/V . Это согласуется с приведенными выше результатами работы [19].

Механохимическая модификация системы V_2O_5 – TiO_2 ведет к изменению ее каталитических свойств в реакциях парциального окисления *n*-пентана и *o*-ксилола (табл. 6). При обработке в этаноле конверсия первого углеводорода незначительно изменяется, а конверсия второго значительно увеличивается, тогда как при обработке в воде растет конверсия обоих углеводородов. Селективность по малеиновому ангидриду при окислении *n*-пентана увеличилась независимо от среды МХО. Повышение селективности по фталевому ангидриду (ФА) наблюдали только на образцах после обработки в воде. Напротив, при окислении *o*-ксилола рост селективности по ФА отмечался независимо от природы диспергатора, однако существенно при обработке в этаноле. Селективность по МА мало изменялась после МХО. Трудно установить параметры, определяющие изменение каталитических показателей процесса. Можно предположить, что деформация, ведущая к увеличению базальной плоскости (010) V_2O_5 и нанесение TiO_2 , ограничивающее в размерах активные ванадиевые кластеры с уменьшением возможности миграции углеводорода на поверхности, ведут к росту селективности процесса. Наблюдаемые изменения в каталитических свойствах V_2O_5 после МХО (табл. 3) значительно отличаются от характеристик сложного V_2O_5 – TiO_2 -катализатора. Синтезированные механохимическим методом V_2O_5 – TiO_2 -образцы представляют собой принципиально новые каталитические системы, которые эффективно окисляют *o*-ксилол до ФА, не уступая по своим показателям известным промышленным образцам, но работают при более низких температурах реакции (на 100 °С ниже) (табл. 7).

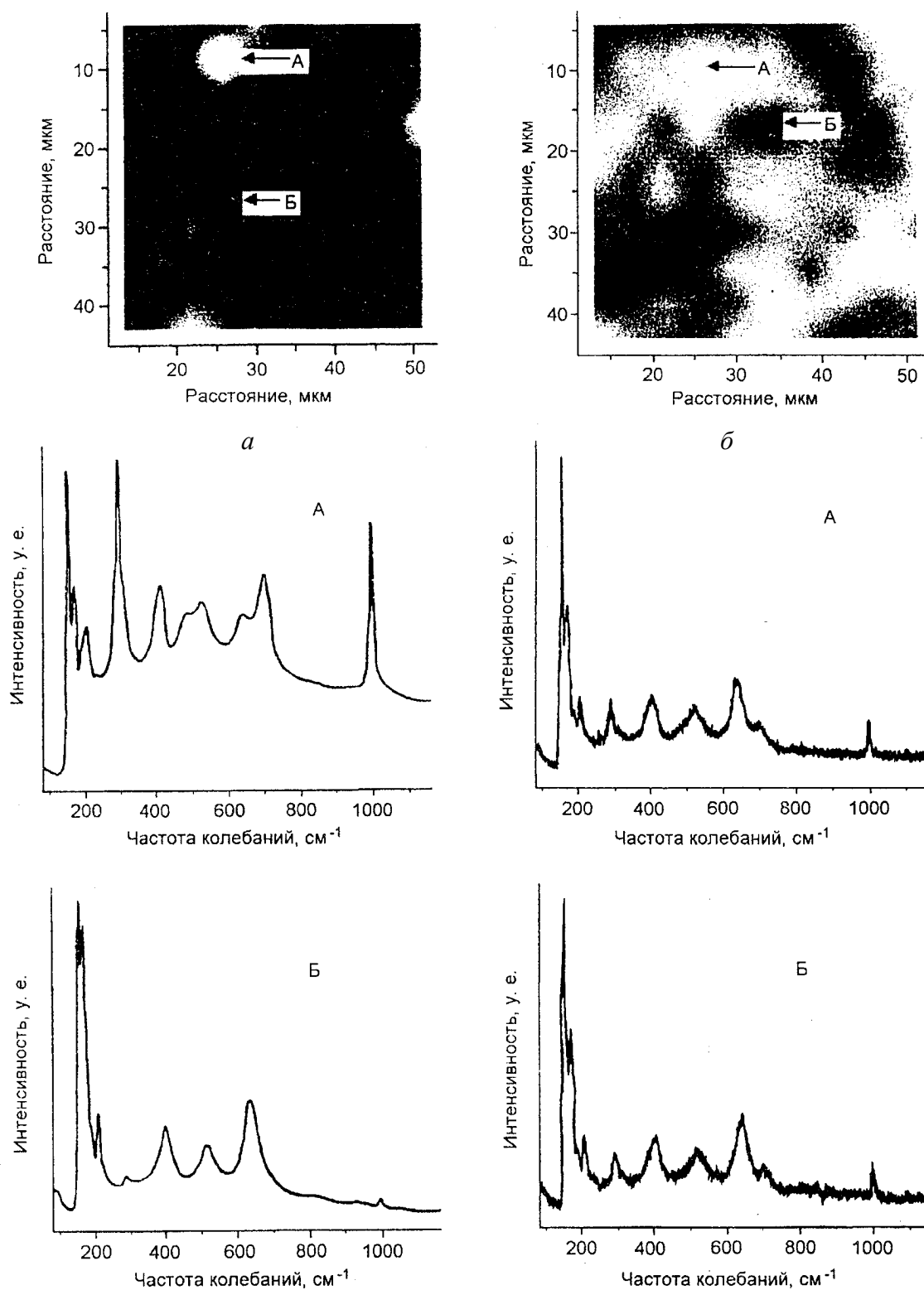


Рис. 3. Микро-раман спектры V_2O_5/TiO_2 системы: а) – после обработки в воде 10 мин; б) – после обработки в воде 30 мин

Таблица 6. Свойства системы V_2O_5 - TiO_2 в реакциях окисления углеводов

Среда обработки	Время обработки, мин	Окисление <i>n</i> -пентана			Окисление <i>o</i> -ксилола		
		X, %	SMA, мол. %	SФА, мол. %	X, %	SMA, мол. %	SФА, мол. %
–	–	18	12	3	38	12	48
Этанол	10	21	34	3	73	7	61
"	20	–	–	–	72	8	70
"	30	23	37	2	83	9	79
Вода	10	35	36	12	–	–	–
"	30	54	45	10	69	14	56

Примечание: $S_{ФА}$ – селективность по фталевому ангидриду.

Таблица 7. Сравнение выхода фталевого ангидрида ($V_{ФА}$) на промышленном ванадий-титановом катализаторе и на образце, полученном методом МХО

Образец	t , °C	SV, ч ⁻¹	$V_{ФА}$, мол. доля, %	Источник информации
V/Ti/Rb/P	381	7200	73,5	Ger.Pat. 3.108.101. (BASF) Publ.1982
V_2O_5/TiO_2 МХО	280	7120	73,1	Наши данные

Примечание: SV – объемная скорость.

2.3. Механохимическое модифицирование и синтез оксидных VPO - и $VPMeO$ -катализаторов

Достаточно хорошо известны специфическая активность и селективность $(VO)_2P_2O_7$ в реакции окисления *n*-бутана и перспективность их применения в окислении других парафинов. Было сделано несколько попыток улучшить свойства данной фазы путем МХО. Так, механохимическое измельчение пирофосфата ванадила в планетарной мельнице приводит к увеличению его каталитической активности, причем лучшие каталитические показатели наблюдаются при использовании в качестве диспергатора *i*-бутанола, а не воды [23].

При невысоких энергетических нагрузках сухая обработка VPO -прекурсора увеличивала рост активности катализаторов в процессе окисления *n*-бутана. Однако селективность образования МА при этом снижалась на 5–10 % [24]. Авторы предположили, что основная причина этого – уменьшение относительной доли поверхности, приходящейся на плоскость (100), активную в селективном окислении, вследствие хаотического дробления частиц. Мокрая обработка (в среде *i*-пропанола) вела к увеличению экспозиции ванадильной плоскости и соответствующему росту селективности образования МА.

Авторы патента [25] также отдают предпочтение "мокрому" измельчению VPO -прекурсора, тогда как в другом патенте [26] подчеркивается, что лучшие активные VPO -катализаторы образуются в отсутствие какого-либо растворителя ("сухое" перемалывание).

Нами был применен метод МХО для модифицирования свойств VPO -катализатора [12, 27–32]. МХО $VOHPO_4 \cdot 5H_2O$ -прекурсора в этаноле (20 мин) ведет к росту его удельной поверхности и увеличению относительного содержания кристаллографической грани при $d = 0,570$ нм, соответствующего плоскости (001). При этом увеличение продолжительности обработки существенно повышает поверхностное соотношение P/V. После 30 мин обработки образец аморфизуется, а при последующей обработке образовывается фаза $(VO)_2P_2O_7$ (табл. 8). В результате МХО образцов в этаноле наблюдается как увеличение конверсии, так и селективности по МА в реакции окисления *n*-бутана. Сухая обработка также ведет к росту удельной поверхности образцов, но при этом морфологический фактор не изменяется – не происходит увеличения рефлекса плоскости (001). В процессе окисления *n*-бутана данный образец усиливает активность при незначительном изменении селективности (табл. 8).

Таблица 8. Свойства $VOHPO_4 \cdot 5H_2O$ -прекурсора после обработки

Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{уд}$, м ² /г	PФА $I_{0,570}/I_{0,293}$	PЭС				Окисление <i>n</i> -бутана	
				Энергия связи электронов, эВ			P/V	X, %	$S_{МА}$, мол. доля, %
				O 1s	V 2p	P 2p			
–	–	6,0	74/100	531,7	517,5	133,9	1,43	62	61
Этанол	10	8,8	95/100	531,6	517,4	133,8	1,62	68	65
"	20	14,2	100/78	531,8	517,4	133,7	1,80	73	70
"	30	8,0	*	532,1	517,3	133,7	1,92	77	74
"	60	6,4	**	532,2	517,3	133,7	1,84	67	65
Сухая	10	11,385/100		531,7	517,6	133,7	1,55	73	63
"	20	19,676/100		531,6	517,5	133,7	1,74	78	62
"	30	25,084/100		531,6	517,7	133,8	1,82	82	64

* Аморфизация образца, очень слабые пики при $d = 0,328$; 0,305 и 0,285 нм.

** Наблюдаются все рефлексы фазы $(VO)_2P_2O_7$.

Исходя из полученных результатов мы предположили, что изменение структурного фактора твердого тела может определяться средой обработки и, соответственно, влиять на каталитические свойства образцов. Так, МХО $VPBiO$ -прекурсора в различных средах показала следующее [28]. Обработка образцов в отсутствие диспергатора (сухая обработка) и в воде ведет к уменьшению размеров частиц, структурный фактор при этом остается неизменным. И только при обработке $VPBiO$ -прекурсора в этаноле его структура изменяется. Это подтверждают исследования образцов методом туннельной электронной микроскопии (ТЭМ). МХО в этаноле вызывает анизотропную деформацию

кристаллов и образование плоско-продолговатых частиц, тогда как в воде новообразующиеся гранулы частично растворяются. Отсутствие структурных изменений при МХО образцов на воздухе и в воде, вероятно, предопределяет близость их каталитических свойств. МХО в этаноле модифицирует структуру прекурсора с преимущественной экспозицией базальной плоскости (001). Плоскость (001) $\text{VOHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -прекурсора структурно соответствует плоскости (100) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, активной в парциальном окислении *n*-бутана.

При механохимическом модифицировании VPBiO -прекурсора, синтезированного традиционным методом, установлено, что висмут находится в виде фазы фосфата висмута высокой дисперсности (РФА, СЭМ). После МХО фазовое состояние образцов не изменилось, уменьшалась относительная интенсивность рефлексов BiPO_4 , что свидетельствует о степени его дисперсности. Увеличилось поверхностное соотношение P/V и Bi/V (табл. 9). В результате МХО повысилась как конверсия углеводородов, так и селективность образования МА. Удельная скорость окисления при этом не изменилась (табл. 10).

Таблица 9. Изменение физико-химических свойств VPBiO -прекурсора после МХО

Среда обработки	Время обработки, мин	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	РФА I_{001}/I_{220}	РЭС				
				Энергия связи электронов, эВ			P/V	Bi/V
				V 2p	Bi 4f	P 2p		
–	–	8,7	66/100	517,4	133,7	159,5	1,82	0,12
Вода	2	13,1	74/100	517,5	133,9	160,2	1,93	0,18
Этанол	2	15,3	100/85	517,4	133,7	160,6	2,09	2,09
„	10	17,0	100/97	517,4	133,7	160,6	2,24	2,24

Таблица 10. Каталитические свойства VPBiO -образцов в реакции окисления *n*-бутана

Образец	X , %	$S_{\text{МА}}$, мол. доля, %	$V_{\text{МА}}$, мол. доля, %	$W \cdot 10^4$, моль/(ч·м ²)
VPO	73	67	49	3,0
VPOBi	76	63	47	0,015
VPOBi MX	90	73	65	0,016
VPO/ Bi_2O_3	66	63	42	2,8
VPO/ BiPO_4	68	64	43	2,8
VPO/ Bi_2O_3 МХО	83	72	72	3,3
VPO/ BiPO_4 МХО	88	74	74	3,4

Нами также исследована возможность введения промотирующих добавок в VPO-катализатор путем МХО соединений промотора и оксидной ванадий-фосфорной композиции. При введении соединений висмута в виде Bi_2O_3 и BiPO_4 в структуру VPO-системы путем МХО фосфат висмута распределился в

высокодисперсном состоянии, а в случае оксида протекал следующий химический процесс: оксид превращался в фосфат (по данным РЭС энергия связи Bi-4f -электронов смещается на 0,8–0,9 эВ). При этом росла поверхностная концентрация фосфора. В обоих случаях (Bi_2O_3 и BiPO_4) ионы висмута диффундировали с поверхности образцов в объем. Можно предположить, что наблюдается интеркаляция BiPO_4 в межслоевое пространство анизотропно деформированного фосфата ванадила, и уменьшается поверхностное соотношение Bi/V . Накопленная в процессе МХО энергия снижает температуру фазовых переходов ($T_{\text{эндо}}$ и $T_{\text{экзо}}$) при преобразовании прекурсора в катализатор окисления *n*-бутана (табл.11). В результате механохимического промотирования образцов происходит увеличение как активности катализатора (удельная скорость окисления), так и селективности образования МА (табл. 10).

Таблица 11. Физико-химические свойства VPO-катализаторов, синтезированных при механохимическом введении добавок

Образец	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	РФА I_{001}/I_{220}	ДТА, °С		РЭС			P/V	Bi/V
			$T_{\text{эндо}}$	$T_{\text{экзо}}$	Энергия связи электронов, эВ				
			V 2p	P 2p	O 1s				
VPO*	9,4	74/100	460	515	517,4	133,6	532,0	1,43	–
VPO/ Bi_2O_3 *	9,2	77/100	460	517	517,3	133,6	532,0	1,47	0,09
VPO/ BiPO_4 *	9,5	71/100	547	514	517,5	133,7	531,5	1,44	0,10
VPO/ Bi_2O_3	13,0	100/87	440	497	517,5	133,6	531,4	2,02	0,02
VPO/ BiPO_4	13,5	100/85	435	490	517,3	133,5	531,7	1,96	0,03

Примечание. Образец синтезирован традиционным методом.

В случае механохимического промотирования оксидом циркония последний находится в VPO-матрице в виде фосфата циркония высокой дисперсности (данные РФА и РЭС). Введение оксида циркония увеличивает относительное содержание базальной плоскости (001) $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При введении оксида циркония в VPO-матрицу значения энергии связи V-2p-электронов остаются практически постоянными, а O-1s-электронов несколько снижается по сравнению VPO-катализатором (табл. 12).

По сравнению с исходной матрицей введение дополнительной добавки La_2O_3 в VPBiO -катализатор не приводит к появлению новых рефлексов. При этом по сравнению с VPBiO -образцом величина удельной поверхности уменьшается и остается на уровне непромотированного VPO-катализатора. С введением La_2O_3 довольно резко снижается энергия связи O-1s-электронов, и несколько увеличивается энергия связи V-2p-электронов (табл. 12).

Таблица 12. Физико-химические свойства VPO-катализаторов, синтезированных при механохимическом введении добавок

Промотор	Время обработки, мин	S _{уд} , м ² /г	РФА I ₀₀₁ /I ₂₂₀	РЭС			P/V
				Энергия связи электронов, эВ			
				V 2p	P 2p	O 1s	
VPO*	—	12,2	1,19	517,4	133,6	532,0	1,45
VPBiO*	—	14,2	1,33	517,3	133,6	532,0	1,56
ZrO ₂	20	24,3	1,52	517,3	133,5	531,7	1,78
ZrO ₂	30	26,4	1,82	517,5	133,7	531,7	1,97
Bi ₂ O ₃ +La ₂ O ₃	20	12,0	1,14	517,7	133,7	531,1	1,16

Увеличение содержания фосфора на поверхности катализаторов влияет на их соответствующие кислотные характеристики. Так, образцы, полученные механохимическим синтезом, имеют большее число кислотных центров по сравнению с непротитированным VPO-катализатором и образцом VPBiO, синтезированным традиционным методом. При введении La₂O₃ в VPBiO-катализатор уменьшается число кислотных центров, ответственных за быструю десорбцию продукта кислотного характера с поверхности катализатора.

Механохимический синтез протитированных катализаторов позволил получить образцы, обладающие более высокой селективностью и выходом МА в реакции окисления *n*-бутана (табл. 10, рис. 4).

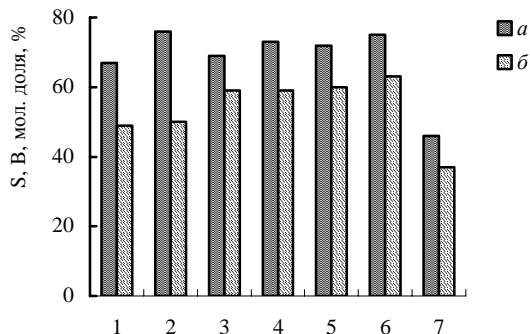


Рис. 4. Сравнение селективности по МА (а) и выхода МА (б) в реакции окисления *n*-бутана на образцах, синтезированных традиционным методом (1, 2) и после МХО (в скобках время синтеза): 1 – VPO, 2 – VPBiO, 3 – Bi₂O₃ (20 мин), 4 – Bi₂O₃ (30 мин), 5 – ZrO₂ (20 мин), 6 – ZrO₂ (30 мин), 7 – La₂O₃ + Bi₂O₃ (30 мин)

Одновременно нами была показана возможность использования предварительного механоактивированного V₂O₅ в синтезе VPO-катализаторов. Установлено, что если исходить из такого V₂O₅, то синтез значительно упрощается. Традиционный метод синтеза VPO-катализатора окисления *n*-бутана в МА ведут в среде бутанола из пентаоксида ванадия и фосфорной кислоты в присутствии восстановителя, что ускоряет процесс образования прекурсора VOHPO₄·0,5H₂O. Тем не менее даже в этом случае время синтеза превышает 20 ч (образец VPO, рис. 5).

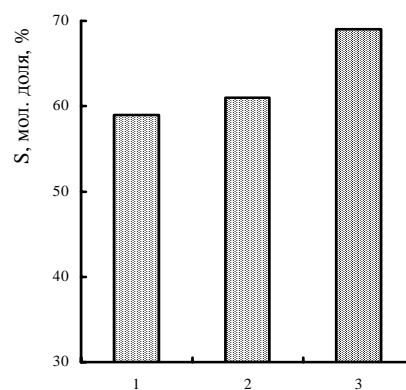
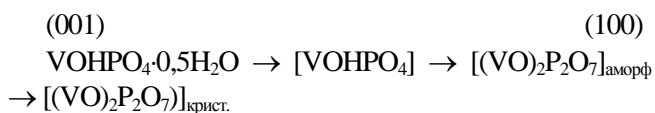


Рис. 5. Изменение селективности по МА в реакции окисления *n*-бутана на VPO-образцах, приготовленных традиционным методом (1) и синтезированного МХО V₂O₅ VPO-1 (2), VPO-2 (3)

Нами показано, что при использовании предварительно МХО V₂O₅ в присутствии восстановителя синтез VPO-соединения завершается уже через 10–20 мин после нагрева до необходимой температуры проведения реакции (рис. 5, образец VPO-1). Удаление из исходной реакционной смеси восстановителя и снижение количества органического растворителя (*n*-бутанола) в 2 раза по сравнению с традиционной методикой позволили завершить синтез в течение 1–1,5 ч (рис. 5, образец VPO-2). Во всех случаях, по данным РФА, образующееся соединение представляет собой фазу VOHPO₄·0,5H₂O. В то же время, если при сохранении методики синтеза и замене оксида ванадия соотношение основных рефлексов на рентгенограмме не изменяется, то при удалении из реакционной смеси восстановителя резко растет относительная интенсивность рефлекса кристаллографической грани при $d = 0,570$ нм, отвечающей плоскости (001) VOHPO₄·0,5H₂O. VPO-образец, синтезированный в присутствии восстановителя из оксида ванадия, обработанного механохимически, характеризуется наличием большого количества фосфора на его поверхности. Это может быть связано с тем, что при высокой скорости образования VPO-соединения (возможно, метафосфат) оно образует плотную приповерхностную "корку" на грануле V₂O₅, и дальнейшая диффузия в глубину зерна оксида ванадия затруднена.

Данные изменения свойств образцов оказывают влияние на их каталитическую активность. Удельная скорость окисления *n*-бутана на образцах, синтезированных с применением МХО V₂O₅, выше, чем на образце VPO, приготовленном по традиционной методике. Повышается также селективность образования МА (рис. 5), что связано со структурным фактором – относительно высоким содержанием плоскости (001) VOHPO₄·0,5H₂O, переходящей по механизму кристаллографического сдвига в плоскость (100) (VO)₂P₂O₇ катализатора:



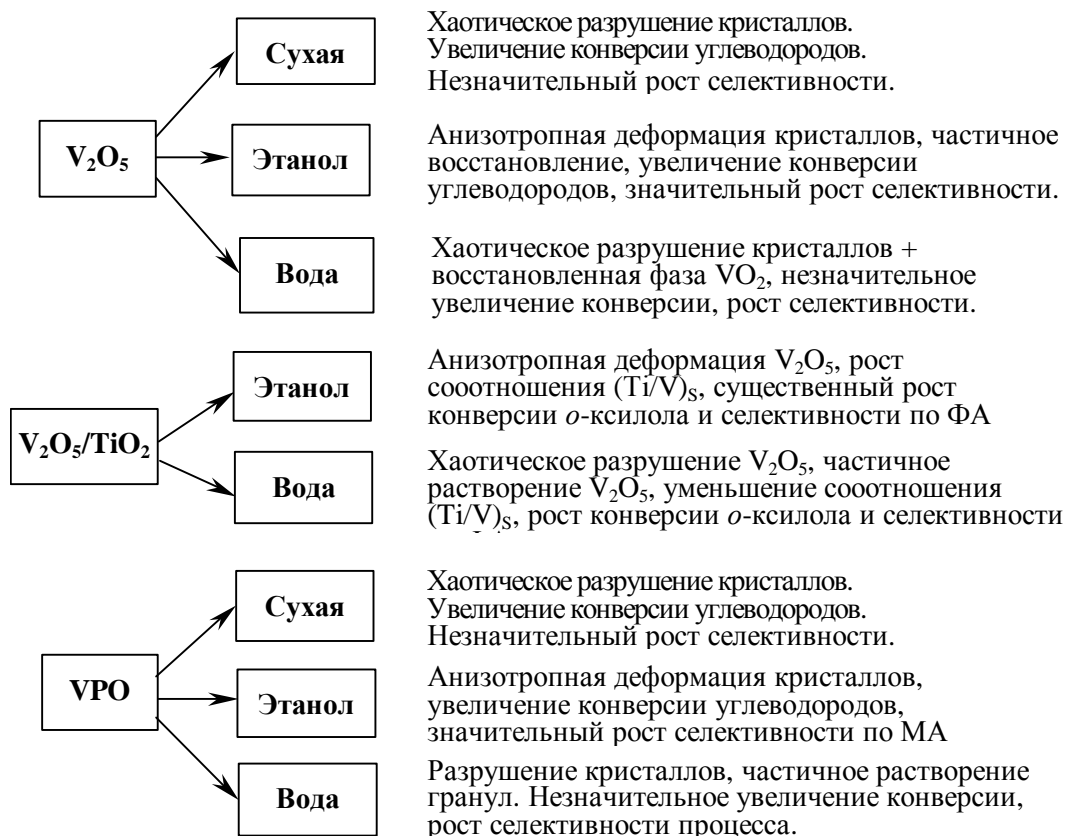
Основные выводы, сделанные в наших работах по возможности улучшения свойств VPO-катализатора путем МХО, подтверждены в опубликованном недавно исследовании [33]. Авторами показано, что обработка VPO-прекурсора в высокоэнергетической планетарной мельнице, в отличие от ударной и вибрационной, значительно изменяет параметры VPO-системы и улучшает каталитические свойства образца в реакции окисления *n*-бутана. Так же найдена корреляция каталитической активности VPO-прекурсора с размерами кристаллитов.

Обобщая сведения по разработке и исследованию VPO-катализаторов парциального окисления *n*-бутана, можно подчеркнуть, что специфическое действие пирофосфата ванадила и его окислительно-восстановительные свойства сильно зависят от структурных характеристик, а именно: концентрации селективной грани (100) на поверхности, наличия искажений кристаллической решетки и дефектов, анионных вакансий, образующихся в процессе синтеза, а также наличия кристаллических дефектов, связанных с линейными искажениями ванадилных группировок [34]. По нашему мнению, все эти характеристики могут быть целенаправленно изменены путем МХО прекурсора $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в мельницах высоких энергий.

Заключение

На основании анализа литературных данных и по результатам наших работ установлены некоторые общие закономерности изменения физико-химических и каталитических свойств V-содержащих систем после МХО (см. схему):

Так, сухая обработка разрушает кристаллы, увеличивая удельную поверхность образца, в результате чего возрастает степень превращения углеводородов в реакциях парциального окисления. Это может быть связано с тем, что при обработке твердого тела в отсутствие диспергатора прежде всего повышается концентрация боковых граней кристалла, которые проявляют активность в полном окислении, при этом селективность процесса может значительно и не измениться. Хотя в некоторых случаях может наблюдаться и небольшое увеличение селективности по продуктам парциального окисления. При МХО в воде частицы хаотически разрушаются, уменьшаются их размеры, увеличивается удельная поверхность, частично растворяется ванадий, происходит его повторное нанесение, вызывающее незначительный рост конверсии углеводородов и увеличение селективности процесса. Обработка в этаноле ведет к анизотропной деформации кристаллов, происходящей с разрывом слабых $\text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O}$ связей и преимущественным образованием новых плоскостей, содержащих ванадилные группировки, с концентрацией которых связаны высокая активность и селективность в парциальном окислении: для V_2O_5 – плоскость (010), для $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – плоскость (001), для $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ плоскость (100).



Таким образом, путем изменения среды обработки можно регулировать структурный фактор каталитической композиции и целенаправленно изменять селективность процесса окисления углеводородов, а в конечном итоге – и выход целевого продукта.

Литература

1. Хеегн Х., *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. науки*, 1988, **1** (2), 3.
2. *Механохимический синтез в неорганической химии*, Под ред. Е.Г. Аввакумова, Новосибирск, Наука, 1991.
3. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В., *Сиб. хим. журн.* 1992, **2** (1), 5.
4. Хайнике Г., *Трибохимия*, Москва, Мир, 1987.
5. Бутягин П.Ю., *Кинетика и катализ*, 1987, **28** (1), 5.
6. Бутягин П.Ю., *Успехи химии*, 1994, **63** (12), 3.
7. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В., *Сиб. хим. журн.*, 1992, **2** (1), 5.
8. Grizna K., *Dis. Aachen: Technisches Hochschule*, 1978, 30.
9. Аввакумов Е.Г., Ануфриенко В.Ф., Восель С.В. и др., *Сиб. хим. журн.*, 1987, **1** (2), 41.
10. Yang H., McCormic P.G., *J. Solid State chem.*, 1991, **110** (1), 136.
11. Shubin A.A., Lapina O.B., Bosch E. et al., *Phys. Chem. B.*, 1999, **103** (2), 3138.
12. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., *J. Solid State Ionics*, 1997, **101–103**, 1257.
13. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Бачерикова И.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1998, **34** (3), 180.
14. Зажигалов В.А., Богоуцкая Л.В., Халамейда С.В. и др., *"Вибротехнология-98" Обработка дисперсных материалов и сред*, Одесса: НПО "Вотум", 1998, **8** (2), 25.
15. Michikazu H., Mutsuko K., Hironori H. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 2000, **104** (1), 780.
16. Michikazu H., Hironori H., Masaaki Y. et al., *Appl. Catal A: General*, 2000, **190** (2), 35.
17. Su D.S., Roddats V., Willinger M. et al., *Catal. Lett.*, 2001, **74** (3–4), 169.
18. Sobalik V., Lapina O., Novgorodova O., *Appl. Catal.*, 1990, **63** (2), 191.
19. Schubert U., Spengler J., Yrasselli R. et al., *EuropaCat-3*, 1997, **1**, 212.
20. Lapina O.B., Shubin A.A., Nosov A.V., *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103** (2), 7599.
21. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Renken A., *Catal. Today*, 2000, **57** (2), 231.
22. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Депенро Л. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (2), 105.
23. Shima K., Ito M., Murayama M. et al., *Science and Technology in catalysis*, Amsterdam, Elsevier Sci., 1994.
24. Horowitz H., Blackstone C., Sleight A. et al., *Appl. Catal.*, 1998, **38** (1), 193.
25. Higgins R., Hutchings G.Y., *Pat.* 4317777 USA, *Publ.* 02.03.82.
26. Hanson C.B., Harrison C.R., *Pat.* 0098065 European, *Publ.* 09.06.83.
27. Зажигалов В.А., Богоуцкая Л.В., Бачерикова И.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1995, **31** (5), 313.
28. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *11rd Congr. Catal.*, 1996, **101** (2), 1039.
29. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **135** (1), 155.
30. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *3rd Congr. on Oxidation Catal.*, Amsterdam, Elsevier Scie., 1997, 337.
31. Haber J., Zazhigalov V.A., Stoch J. et al., *Catal. Today*, 1997, **33** (1), 39.
32. Zazhigalov V.A. *DGMK Conference "C4 Chemistry-Manufacture and use of C4 hydrocarbons"*, Aachen, Germany, 1997.
33. Fait M., Kubias B., Eberle H.-J., *Catal. Lett.*, 2000, **68** (1), 13.
34. Buska G., Cavani F., Centi G. et al., *J. Catal.*, 1986, **99** (2), 47.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Механохімічна модифікація V-вмісних каталізаторів

С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
03164, Київ-164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Розглянуто та узагальнено результати, одержані за допомогою застосування методу механохімії для активації оксидних систем на основі ванадію (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), які використовують як каталізатори парціального окиснення вуглеводнів. Проаналізовано дані стосовно впливу природи диспергатора і величини енергетичного навантаження на фізико-хімічні та каталітичні властивості оксидних систем. Встановлено, що середовище, в якому проводиться механохімічна обробка, впливає на структуру простих і складних оксидів, морфологію та склад поверхні, ступінь окиснення іонів металу, розмір гранул й величину питомої поверхні. Показано, що застосовуючи механохімічну обробку можна активізувати системи та поліпшити їх каталітичні властивості в реакціях парціального окиснення вуглеводнів.

Mechanochemical modifying of V-containing catalysts

S.V. Khalameida, V.A. Zazhigalov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology National Academy of Sciences of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv-164, 03164, Ukraine; Tel/Fax: (044) 452-93-27*

The results obtained by use of method mechanochemistry for activation of oxides systems on the basis vanadium (V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 , VPO), as catalysts in hydrocarbons selective oxidation have been discussed and considered. The data on the influence of the nature dispersant and value of energetic loading on the physical-chemical and catalytic properties of oxides systems have been analysed. It has been established that the medium of mechanochemical treatment impacts structure of the oxides and their compounds, the morphology and composition of surface, the oxidation degree of metals ions, the size of particles and specific surface area. It has been shown that by means of mechanochemical treatment it is possible to activate oxide systems and to improve their catalytic properties in hydrocarbons partial oxidation.