

УДК 542.943.7; 547.533

З.Т. Жексенбаева, А.К. Умбеткалиев, Г.М. Асилова\*  
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»  
\*E-mail: ioce.kz@gmail.com

### Термодесорбция толуола с ванадийсодержащих катализаторов, нанесенных на различные носители

**Аннотация.** Методом температурно-программированной десорбции было изучено состояние толуола на поверхности модифицированных ванадийсодержащих катализаторов, нанесенных на различные носители. Среди исследованных носителей наиболее подходящим для катализаторов парциального окисления толуола является диоксид титана анатазной структуры. Были проведены испытания по парциальному окислению толуола на модифицированных ванадийсодержащих катализаторов, нанесенного на  $TiO_2$ . Найдено, что на  $20\%V_2O_5-5\%MoO_3-2\%Sb_2O_3/TiO_2$  катализаторе при температуре 673К, объемной скорости 15 тыс. ч<sup>-1</sup> степень окисления толуола достигает 80% с выходом бензойной кислоты 70% с селективностью 87,5%.

**Ключевые слова:** термодесорбция, толуол, ванадийсодержащие катализаторы, носители, диоксид титана.

#### Введение

Простым и перспективным методом получения ароматических кислородсодержащих продуктов (спиртов, альдегидов, кислот) является газофазное окисление соответствующих углеводородов. Среди кислородсодержащих продуктов практический интерес вызывает бензойная кислота получающаяся окислением толуола на гетерогенных катализаторах, содержащих оксиды ванадия, молибдена, вольфрама, висмута, сурьмы и др. Согласно литературным данным [1,2] оксидные ванадий-титановые системы являются высокоэффективными катализаторами парциального окисления толуола в бензальдегид и бензойную кислоту.

В настоящей работе представлены результаты исследования ванадиевых катализаторов, нанесенных на различные носители, методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) толуола. Работа проводилась с целью определения особенностей его сорбции и прочности связи с поверхностью различных катализаторов, используемых при окислении толуола в бензойную кислоту. В качестве объектов исследования были выбраны катализаторы:  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $V_2O_5/ШН-2$ ,  $V_2O_5/ШАС-2$ . Методика приготовления катализаторов описана в работе [3].

#### Экспериментальная часть

Термодесорбцию толуола проводили в режиме программированного линейного нагрева катализатора со скоростью 17 К/мин в минуту в интервале температур 298-1200 К.

Загруженный в реактор катализатор предварительно подвергался термообработке в потоке He при 673 К в течение 1 часа, а затем вакуумировался в течении 3 часов. После тренировки на поверхность катализатора сорбировали пары толуола при температуре 298, 473 и 673 К. Пары толуола получали путем его барботирования потоком He в течение 1 час. Катализатор охлаждали до комнатной температуры, далее реактор с катализатором продувался до установления нулевой линии самописца хроматографа. Регистрация десорбируемых газов осуществлялась на хроматографе с детектором по теплопроводности при комнатной температуре со скоростью газа носителя (He) 40 мл/мин и тока катарометра 140 мА [4].

#### Результаты и обсуждение

В первой серии экспериментов методом ТПД была изучена адсорбция толуола на  $V_2O_5$ , нанесенного на носители -  $TiO_2$ , ШН-2 и ШАС-2.

Из полученных результатов (таблица 1) видно, что адсорбированный на  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторе толуол десорбируется в виде двух пиков: в низкотемпературной области 373-623К с  $T_{\text{макс.}}^I = 453\text{К}$  и в высокотемпературной области 823-1073К с  $T_{\text{макс.}}^{II} = 1073\text{К}$ . На катализаторе так же, как и на носителе, повышение температуры адсорбции (473 и 673К) приводит

к снижению количества десорбируемых продуктов.

Количество десорбированного толуола на  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторе меньше, чем на  $TiO_2$ . В отличие от  $TiO_2$ , на  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторе с ростом температуры адсорбции от 298 до 473 и 673К энергия активации десорбции снижается от 49,58 до 45,562 и 43,76 кДж/моль, соответственно.

**Таблица 1** – Данные термодесорбционных исследований катализаторов после адсорбции толуола при 673К

Катализаторы	$T_{\text{интервал}}^?$ К	$T_{\text{макс.}}^?$ К	Количество десорбированных продуктов	$E_{\text{дес.}}^?$ кДж/моль
			$1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$	
$TiO_2$	323-873	413	2,88	49,78
	573-898	823	3,14	115,89
$V_2O_5/TiO_2$	373-623	453	0,73	43,76
	823-1073	1073	2,68	120,91
ШН-2	333-773	448	7,2	55,39
	773-1013	873	1,34	91,79
$V_2O_5/\text{ШН-2}$	323-723	448	2,07	52,45
	723-1023	873	0,33	92,46
$V_2O_5/\text{ШАС-2}$	323-723	448	1,84	49,8
	723-1073	1073	2,61	116,77

После адсорбции толуола при 673К в ТПД спектре катализатора  $V_2O_5/\text{ШН-2}$  десорбция происходит в виде двух пиков с  $T_{\text{макс.}} = 448$  и 873К, при этом  $T_{\text{макс.}}$  первого пика смещается в более низкотемпературную область десорбции на 20К. По мере повышения температуры адсорбции толуола, как на катализаторах, так и на носителях обнаруживается общая закономерность - уменьшение адсорбированного толуола. Количество адсорбированного толуола по данным ТПД на  $V_2O_5/\text{ШН-2}$  катализаторе меньше, чем на ШН-2 (таблица 1).

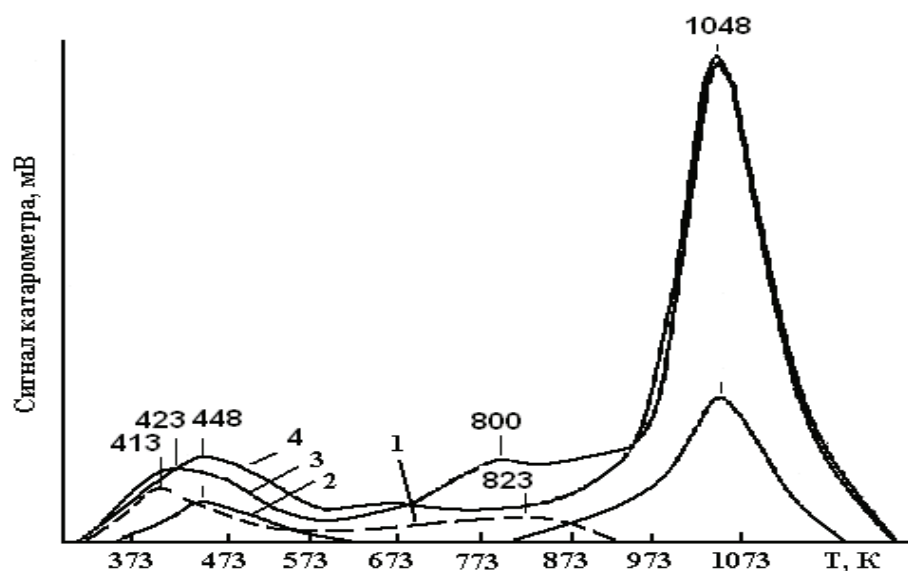
Аналогичная зависимость адсорбции толуола обнаруживается на  $V_2O_5/\text{ШАС-2}$ . Десорбция продуктов с катализатора после адсорбции толуола при 298К происходит в виде двух пиков с  $T_{\text{макс.}}^I = 450-500\text{К}$  и  $T_{\text{макс.}}^{II} = 973-1073\text{К}$ . С повышением температуры адсорбции толуола до 473 и 673К снижается общее количество адсорбированного толуола в первой низкотемпературной области десорбции (323-~723-748К) и одновременно увеличивается во второй высокотемпературной области десорбции (723-748 ~ 1073К). Повышение температуры адсорбции толуола от 473 до 673К приводит к смещению температуры максимальной скорости десорбции толуола в об-

ласть высоких температур на 100К, при этом значение энергии активации десорбции кислорода возрастает от 107,15 ( $T_{\text{адс.}} = 298\text{К}$ ) до 116,77 кДж/моль ( $T_{\text{адс.}} = 673\text{К}$ ), что свидетельствует об упрочнении связи толуола с катализатором.

Таким образом, исследование термодесорбции толуола с ванадийсодержащих катализаторов на различных носителях показывают, что толуол после адсорбции при 673К десорбируется в низкотемпературной области с  $T_{\text{макс.}} = 450-500\text{К}$  с прочностью связи ~50 кДж/моль. В высокотемпературной области десорбции после адсорбции толуола выделяется прочносвязанная форма. Повышение температуры адсорбции толуола незначительно влияет на прочность связи адсорбируемого толуола с поверхностью ванадиевых катализаторов. С нанесением  $V_2O_5$  на  $TiO_2$  количество десорбированного толуола во второй высокотемпературной области увеличивается, это характеризует о том, что ванадий, по всей вероятности, взаимодействует с носителем с образованием химического комплекса, который разлагается в области высоких температур и вносит существенный вклад на количество десорбируемого кислорода выделяемого в высокотемпературной области десорбции.

В следующей серии экспериментов, методом ТПД была изучена десорбция толуола с модифицированных ванадийсодержащих катализаторов нанесенного на  $\text{TiO}_2$ . Термодесорбция толуола с катализаторов показало (рисунок), что толуол с поверхности катализаторов выделяется в виде одного пика. Десорбция в низкотемпературной области принадлежит к слабосвязанному толуо-

лу и пик, обнаруженный в высокотемпературной области связан с разложением оксидов. Десорбция толуола в низкотемпературной области происходит при температурных интервалах 328-823 с  $T_{\text{макс.}}=433\text{K}$ . Возможно, это свидетельствует о том, что реакция окисления толуола происходит с кислородом слабосвязанной формой на поверхности катализаторов.



**Рисунок** – Термодесорбционные спектры толуола после его адсорбции при 673K на катализаторах: 1- $\text{TiO}_2$ ; 2- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ; 3- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ; 4- $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-SbO}_3/\text{TiO}_2$ .

Методом ТПД кислорода выявлено, что десорбция кислорода с поверхности катализаторов в основном происходит в виде двух пиков [5]. В реакции окисления толуола участвует низкотемпературная слабосвязанная форма кислорода. Обнаруженная высокотемпературная форма кислорода связана с разложением фазовых оксидов. Термодесорбционные данные кислорода показали, что по мере усложнения состава катализаторов доля слабосвязанной формы кислорода уменьшается. Введение сурьмы в состав ванадий-молибденового катализатора приводит к дальнейшему снижению слабосвязанной формы кислорода, что в свою очередь повышает селективность катализатора по целевому продукту.

Автором [6] методом термопрограммированной десорбции была изучена адсорбция  $\text{NH}_3$  на  $\text{TiO}_2$  (анатаз). Установлено, что после адсорбции при 398-373K аммиак десорбируется с поверхности  $\text{TiO}_2$  в виде двух пиков с  $T_{\text{макс.}}^{\text{I}}=423\text{K}$  и  $T_{\text{макс.}}^{\text{II}}=623\text{K}$  и появляется в ТПД спектрах третий пик с  $T_{\text{макс.}}^{\text{III}}=893\text{-}1013\text{K}$  после адсорбции  $\text{NH}_3$  на

$\text{TiO}_2$  уже 673K. Сравнив полученные ТПД данных с данными ИКС, автор [6] полагает, что  $\text{NH}_3$  адсорбируется в низкотемпературной области на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) двух видов. Нанесение  $\text{V}_2\text{O}_5$  на анатаз привело к смещению температуры максимальной скорости как первого, так и второго пиков в область высоких температур до 623K и 923K, что свидетельствуют о повышении кислотности ЛКЦ.

По данным [7] термодесорбция кислорода с 3,7% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (с удельной поверхностью  $\sim 100\text{m}^2/\text{г}$ ) происходила в виде 3-х пиков с  $T_{\text{макс.}}^{\text{I}}\sim 450\text{K}$ ,  $T_{\text{макс.}}^{\text{II}}=923\text{K}$  и  $T_{\text{макс.}}^{\text{III}}=1123\text{K}$ . Энергия активации десорбции кислорода соответственно составила 83,68, 104,6 и 143,0 кДж/моль. Термодесорбция кислорода с поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (анатаз) [7] в виде трех пиков обусловлена, по всей вероятности, присутствием в составе катализатора примесей: Mo, Zr, Sr, Cu, Nb и Fe, присутствующие в исходных реактивах при получении гидроокиси ванадия и титана.

Также проведены исследования по окисли-

тельному превращению толуола на ванадий-титан содержащих катализаторах, модифицированных оксидами молибдена, вольфрама и сурьмы в количестве 2% и 5%.

В таблице 2 представлены результаты выхода бензойной кислоты в зависимости от концентрации вводимых в катализатор добавок. Увеличения концентрации оксидов вольфрама с 2 до

5% в состав  $20\%V_2O_5/TiO_2$  приводит к снижению выхода бензойной кислоты от 22,8 до 22%. Аналогичная зависимость наблюдается при введении сурьмы в состав  $20\%V_2O_5/TiO_2$  катализатора. Введение молибдена от 2 до 5% в состав  $20\%V_2O_5/TiO_2$  катализатора привели к повышению выхода бензойной кислоты от 29 до 48,5%, соответственно.

**Таблица 2** – Зависимость выхода бензойной кислоты от концентрации модификаторов. Условия реакции:  $W=15000\text{ч}^{-1}$ ,  $C_{\text{тол.}}=14,45\text{г/м}^3$

Концентрация модификаторов	Модификатор	Выход бензойной кислоты, %
2%	$WO_3$	22,8
	$Sb_2O_3$	24,7
	$MoO_3$	29,0
5%	$WO_3$	22,0
	$Sb_2O_3$	24,0
	$MoO_3$	48,5

Из полученных результатов следует, что введение молибдена в количестве 5%, в состав  $20\%V_2O_5/TiO_2$  катализатора приводит к резкому повышению выхода бензойной кислоты. Увеличение концентрации вольфрама и сурьмы до 5% в  $20\%V_2O_5/TiO_2$  катализаторе снижает активность катализатора в реакции парциального превращения толуола в бензойную кислоту до 22 и 24% соответственно.

Проведенные исследования показали, что модифицирование  $V_2O_5/TiO_2$  – катализатора молибденом в количестве 2-5% приводит к повышению его активности и селективности в процессе парциального окисления толуола до бензойной кислоты, по сравнению с вольфрамом и сурьмой. По активности, в реакции парциального окисления толуола на  $20\%V_2O_5/TiO_2$  катализаторе, вводимые добавки можно расположить в ряду:

$Mo > Sb > W$ .

Исследовано влияние температуры предварительной обработки в интервале температур 573-1073K (в течение 4 часов) на активность  $20\%V_2O_5$ -5% $MoO_3$ -2% $Sb_2O_3/TiO_2$  катализатора в реакции парциального окисления толуола. Полученные результаты показали, что на катализаторе предварительно обработанного при 573K выход бензойной кислоты не превышает 54,3% и достигает максимума (70%) на катализаторе предварительно обработанного при 673K. Предварительная обработка катализатора выше 673K

и более до 1073K приводит к снижению активности катализатора. Снижение активности катализатора обусловлено изменением структуры носителя с переходом анатаза в рутил. РФА анализ показал, что на катализаторе  $20\%V_2O_5$ -5% $MoO_3$ -2% $Sb_2O_3/TiO_2$  предварительно обработанный при 773K обнаружен рутил до ~ 12%.

Из сопоставления результатов, полученных физико-химическими методами (ЭПР, ЭМ, ИКС, ТПД аммиака, кислорода, толуола), с данными по активности ванадиевых катализаторов следует, что увеличение содержания ионов  $V^{4+}$  и уменьшение размеров частиц активной фазы от 25 нм ( $V_2O_5/TiO_2$ ) до 10 нм ( $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Sb_2O_3/TiO_2$ ) приводят к увеличению выхода бензойной кислоты до 70%. Экспериментально установлено, что в реакции окисления толуола в бензойную кислоту участвует только слабосвязанная форма кислорода поверхности катализатора. Роль молибдена в катализаторе сводится к тому, что молибден в составе катализатора способствует переходу  $V^{5+}$  в состояние  $V^{4+}$ , его стабилизации и увеличению его содержания.

Введение в исходный образец ванадия способствует взаимодействию оксида титана с ванадием с образованием  $V_2Ti_3O_9$  и увеличению дисперсности катализатора за счет взаимодействия Mo с V с образованием мелкодисперсных частиц размером до 10-20 нм. Согласно этим данным, увеличение активности V-Mo- $TiO_2$  мо-

жет быть связано с присутствием ионов  $V^{4+}$  и мелкодисперсными фазами молибдена. С введением оксида сурьмы в  $V_2O_5$ - $MoO_3$ /Ti катализатор приводит к повышению дисперсности частиц и увеличивает взаимодействие компонентов катализатора, образуя между собой различные фазы, которые повышают активность катализатора при окислении. Возможно, это свидетельствует о том, что, реакция окисления толуола происходит с кислородом слабосвязанной формой на поверхности катализаторов.

Концентрация кислорода на поверхности и в объеме катализатора могут отличаться от равновесных, вследствие чего возрастает вероятность переходов  $O_{адс.}^{2-}$  « $O_{реш.}^{2-}$ », т.е. возможен выход кислорода решетки на поверхность в адсорбированное состояние. При введении различных оксидов металлов [8] структура катализаторов перестраивается и меняется прочность двойной связи катиона с кислородом, которая играет важную роль в каталитических процессах.

### Заключение

Результаты исследования ванадиевых катализаторов показали, что для парциального окисления толуола в бензойную кислоту наилучшим является ванадий-молибденовый катализатор, модифицированный сурьмой. Следует отметить, что для парциального окисления аренов (бензола, толуола, о-ксилола) не маловажную роль играет природа носителей. Среди изученных носителей наиболее активным в реакции парциального окисления толуола является диоксид титана анатазной структуры. Как известно [9], кристаллическая решетка  $TiO_2$  анатазной и рутильной структуры отличаются между собой. Рутил имеет объемно-центрированную ячейку и кристаллизуется в плотноупакованной форме (ASTM 21-1276), а анатаз имеет простую (примитивную) элементарную ячейку и кристаллизуется в тетрагональной форме (ASTM 21-1272) с рыхлой поверхностью.

Таким образом, уникальность разработанного катализатора является то, что специфическое действие сурьмы в ванадий-молибденовом катализаторе позволяет вести реакцию селективно в одном направлении до бензойной кислоты за счет образования и увеличения активных центров - ионов  $V^{4+}$ , уменьшения доли слабосвязанной формы кислорода. Установлено, что на

$20\%V_2O_5$ - $5\%MoO_3$ - $2\%Sb_2O_3$ /TiO<sub>2</sub> катализаторе при температуре 673K, объемной скорости 15 тыс.ч<sup>-1</sup> и концентрации толуола в исходной смеси воздуха  $C_{тол.} = 14,45$  г/м<sup>3</sup> степень окисления толуола достигает 80% с выходом бензойной кислоты 70% с селективностью 87,5%.

### Литература

- 1 Freitag C., Besselmann S., Löffler E., Grünert W., Rosowski F., Muhler M. On the role of monomeric vanadyl species in toluene oxidation over  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> catalyst: a kinetic study using the TAP reactor // Catal. Today. – 2004. – Vol. 91-92. – P. 143-147.
- 2 Besselmann S., Löffler E., Muhler M. On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on  $V_2O_5$ /TiO<sub>2</sub> catalysts: a Raman and in situ DRIFTS study // J. of Mol. Catal. A: Chemical. – 2000. – Vol. 162. – P. 401-411.
- 3 Умбеткалиев А.К., Досумов К., Асилова Г.М. Парциальное окисление толуола на модифицированном ванадиевом катализаторе, нанесенном на различные носители // Известия НАН РК, Серия химическая. – 2006. – № 1. – С. 45-47.
- 4 Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А., Кульевская Ю.Г., Солнышко В.К. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. – Алма-Ата, 1985. – 85 с.
- 5 Жексенбаева З.Т., Умбеткалиев А.К., Асилова Г.М., Шайзадаулы Е. Температурно-программированная десорбция кислорода с модифицированных ванадиевых катализаторов // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2012. – № 2. – С. 3-9.
- 6 Grzybowska B., Haber J. Vanadia catalysts for processes of oxidation aromatic Hydrocarbons. Sci. pub.: Krakow. 1984. – 183p.
- 7 Воробьев В.Н., Мелкумян Ф.Ш., Нурматов Х.А., Разиков К.Х. Кривые термoproграммированного восстановления и окисления как метод оценки реакционной способности центров в катализаторах окисления // Носители и катализаторы для каталитических генераторов тепла // Сб. научн. Тр. – Новосибирск, 1985. – С.100-107.
- 8 Tarama K., Yoshida S., Ishida S., Karioka H. Bull. Chem. Soc. Jap, 1968. – Vol. 41. – P. 2840-2851.
- 9 Dziembaj R., Giembroniewica G. Lattice oxygen removal from nearly stoichiometric  $V_2O_5$  // React. Kinet. Catal. Lett. – 1978. – Vol. 9. – №4. – P. 388-393.



Жексенбаева З.Т., Умбеткалиев А.К., Асилова Г.М.

**Әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған модифицирленген ванадий катализаторларынан толуолдың термодесорбциясы**

Температуралы-бағдарламалы десорбция әдісімен әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған модифицирленген ванадий катализаторларының бетінде толуолдың күйі зерттелді. Сыналған тасымалдағыштар ішінде толуолдың парциалды тотығу реакциясында анатаз құрылымды титан диоксиді активті болып табылды.  $TiO_2$  тасымалдағышына отырғызылған модифицирленген ванадий катализаторлары толуолдың парциалды тотығу реакциясында сыналды. Көлемдік жылдамдығы  $15 \text{ мың сағ}^{-1}$  және 673K температурасында  $20\%V_2O_5$ - $5\%MoO_3$ - $2\%Sb_2O_3/TiO_2$  катализаторында селективтілігі 87,5%, бензой қышылының шығымы 70% болатын толуолдың тотығу дәрежесі 80% -ға жетеді.

**Түйін сөздер:** термодесорбция, толуол, ванадий катализаторлары, тасымалдағыштар, титан диоксиді.

Zheksenbaeva Z.T., Umbetkaliev A.K., Asilova G.M.

**Thermal desorption of toluene with vanadium catalysts supported on different carriers**

The method temperature-programmed desorption has been studied the state of toluene on the surface-modified vanadium catalysts on different carriers. Among the investigated carriers the most active in the reaction of partial oxidation of toluene is anatase structural titanium dioxide. For the partial oxidation of toluene on modified vanadium-containing catalysts deposited on  $TiO_2$  was tested. It was found that on the catalyst  $20\%V_2O_5$ - $5\%MoO_3$ - $2\%Sb_2O_3/TiO_2$  at a temperature of 673K, volume rate of 15 thousand hours<sup>-1</sup> oxidation of toluene is 80% c yield of benzoic acid with a selectivity of 70% of 87.5%.

**Keywords:** Thermal desorption, toluene, vanadium catalysts, carriers, titanium dioxide.