

L.A.Mürsəlova, V.Q.Muradxanlı, Ç.F.Mahmudov
AR Elm və Təhsil Nazirliyi
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (ADNSU)
Bakı ş., Azadlıq pr., 20
E-mail: lamiya.mursalova@mail.ru

VANADIUM TƏRKİBLİ KATALİZATORLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARIN İŞTİRAKI İLƏ BUTADIENİN OKSIDLƏŞMƏSİ

Həyata keçirilən tədqiqat işinin əsas məqsədi vanadium-molibden-oksidi (V₂O₅) katalitik sistemlərinin sintezi və onların iştirakı ilə 1,3-butadienin selektiv oksidləşməsi prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsidir. Katalizatorların hazırlanmasında tərkibin stexiometrik dəqiqliyini və homogenliyini təmin edən peroksid əsaslı zol-gel üsulundan istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş nümunələrin fiziki-kimyəvi xassələri Rentgen faza analizi (XRD), Lazer-Raman spektroskopiyası (LRS) və XPS üsulları vasitəsilə geniş şəkildə xarakterizə olunmuşdur. Analizlər nəticəsində vanadium-pentooksid qəfəsində molibdenin iştirakı ilə əvəzəti tipli bərk məhlulların formalaşdığı müəyyən edilmişdir. Tədqiqat zamanı o da müəyyən olunmuşdur ki, 1,3-butadienin malein anhidridinə çevrilməsi 3,4-epoksi-1-buten, krotonaldehid və furan kimi maddələrin iştirakı ilə mürəkkəb ardıcıl mexanizm üzrə baş verir.

Katalizatorun tərkibində molibdenin miqdarının artması malein anhidridinə qarşı selektivliyin yüksəlməsinə, furan çıxımının isə nisbətən azalmasına səbəb olur. Reaksiya mühitinə su buxarının əlavə edilməsinin katalitik aktivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artırdığı və furanın əmələgəlmə sürətini artırdığı aşkar olunmuşdur. Tədqiqat işində həmçinin katalizatorun səthində müxtəlif adsorbsiya mərkəzlərinin rolu və suyun rəqəbatli adsorbsiya effektləri təhlil edilmişdir. Alınan nəticələr neft-kimya sənayesində butadienin səmərəli emalı və qiymətli üzvi sintez məhsullarının alınması üçün optimallaşdırılmış katalitik sistemlərin işlənilməsində mühüm elmi əhəmiyyət daşıyır.

Açar sözlər: vanadium-molibden katalizatorları, 1,3-butadien, selektiv oksidləşmə, malein anhidridi, zol-gel sintezi, furan

Giriş

Müasir neft-kimya sənayesində karbohidrogenlərin selektiv oksidləşməsi qiymətli kimyəvi aralıq məhsulların alınması üçün ən perspektivli istiqamətlərdən biri hesab olunur [9]. Xüsusilə, etilen istehsalında piroliz prosesinin yan məhsulu olan 1,3-butadienin səmərəli emalı həm iqtisadi, həm də ekoloji baxımdan böyük əhəmiyyət daşıyır. Dünya bazarında butadienə olan tələbatın artması bu xammaldan malein anhidridi, furan və epoksi birləşmələri kimi qiymətli maddələrin sintezini aktuallaşdırır. Əvvəllər malein anhidridi əsasən benzolun oksidləşməsi yolu ilə alınsa da, son illər ekoloji risklər və iqtisadi səmərəlilik səbəbindən C₄ karbohidrogenlərinin birbaşa istifadəsinə üstünlük verilir. Vanadium və molibden oksidləri əsaslı katalitik sistemlər bu növ oksidləşmə reaksiyalarında yüksək aktivlik nümayiş etdirən ən effektiv materiallara aiddirlər [4]. Lakin təmiz vanadium-pentooksid (V₂O₅) təkbaşına istifadə edildikdə aşağı selektivlik göstərdiyi üçün onun tərkibinə müxtəlif modifikatorların əlavə edilməsi vacibdir. Molibdenin vanadium qəfəsinə daxil edilməsi katalizatorun həm elektron strukturunu, həm də morfoloji xüsusiyyətlərini dəyişərək

bərk məhlul fazalarının yaranmasına gətirib çıxarır. Tədqiqatlar göstərir ki, bu tip qarışıq oksidlər Mars-van Krevelen redoks mexanizmi üzrə işləyərək qəfəs oksigeninin reaksiyada iştirakını təmin edir [2, 8]. Buna baxmayaraq, katalizator səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiəti və reaksiyanın gedişatına təsir mexanizmi hələ də geniş elmi müzakirə mövzudur.

Selektiv oksidləşmə proseslərində reaksiya mühitinə su buxarının əlavə edilməsi katalitik göstəricilərin yaxşılaşdırılması üçün tez-tez tətbiq olunan bir üsuldur. Suyun adsorbsiya mərkəzləri ilə rəqabəti və səthdə yeni turşu mərkəzlərinin formalaşması reaksiyanın istiqamətini və selektivliyini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Təqdim olunan bu tədqiqat işində peroksid əsaslı zol-gel üsulu ilə sintez edilmiş vanadium-molibden katalizatorlarının xarakterik xüsusiyyətləri dərindən araşdırılmışdır. İşin əsas məqsədi butadienin oksidləşmə yollarını və bu zaman yaranan aralıq məhsulların ardıcıl çevrilmə mexanizmini müəyyən etməkdir.

Katalizatorların quruluşunu və faza tərkibini öyrənmək üçün müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarından, o cümlədən Rentgen faza analizi və Raman spektroskopiyasından istifadə olunmuşdur. Təcrübələr zamanı katalizatorun tərkibindəki molibdenin miqdarı ilə malein anhidridinə qarşı selektivlik arasındakı qarşılıqlı əlaqələr təhlil edilmişdir. Bundan əlavə, reaksiya mühitinə əlavə edilən suyun katalizatorun aktivliyinə təsiri kinetik baxımdan qiymətləndirilmişdir. Alınan nəticələr butadienin sənaye miqyasında oksidləşmə proseslərinin optimallaşdırılması və daha effektiv katalitik sistemlərin işlənilməsi üçün mühüm elmi baza rolunu oynaya bilər.

Təcrübi hissə

Tədqiqat işində vanadium-molibden-oksidi (VMO) katalizatorlarının sintezi üçün peroksid əsaslı zol-gel üsulundan istifadə edilmişdir [1, 7]. Bu metodun seçilməsi katalizatorun tərkibindəki metalların stexiometrik nisbətini qorumağa və yüksək səth sahəsinə malik homogen nümunələr almağa imkan verir. Sintez prosesində ilkin maddələr kimi ammonium-molibdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ və vanadium-pentooksid V_2O_5 götürülmüşdür. İlk mərhələdə vanadium-pentooksid distillə olunmuş suda həll edilərək 30%-li hidrogen-peroksid məhlulu ilə reaksiyaya daxil edilmişdir. Peroksidin əlavə edilməsi nəticəsində məhlulun rəngi narıncıdan tünd qırmızıya dəyişmiş, bu da peroksovanadat komplekslərinin yarandığını göstərmişdir. Daha sonra bu qarışıqda molibdat məhlulu əlavə edilərək kolloid gel formalaşdırılmışdır. Alınan gellər otaq temperaturunda qurudulduqdan sonra 350°C temperaturda 4 saat ərzində kalsinasiya edilmişdir.

Katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənmək üçün kompleks analiz metodlarından istifadə olunmuşdur. Nümunələrin xüsusi səth sahəsi BET metodu ilə azotun adsorbsiyası əsasında müəyyənləşdirilmişdir. Katalizatorların kristal strukturu və faza tərkibi CuK α radiasiyalı Rentgen faza analizi (XRD) vasitəsilə tədqiq edilmişdir [5, 10]. Səthdəki molekulyar rəqsləri və oksid rabitələrini öyrənmək üçün Lazer-Raman spektroskopiyasından (LRS) istifadə olunmuşdur. Katalizator səthindəki vanadiumun oksidləşmə dərəcəsini və elementar tərkibini təyin etmək məqsədilə X-şüalarının fotoelektron spektroskopiyası (XPS) tətbiq edilmişdir.

Katalitik təcrübələr kvarts materialından hazırlanmış differensial reaktorda, atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Reaksiyaya daxil olan qaz qarışığı 0,5-1,4% 1,3-butadien və hava mühitindən ibarət olmuşdur. Təcrübələr 110-300°C temperatur intervalında həyata keçirilmişdir. Reaksiya məhsullarının analizi alov-ionlaşma (FID) və istilikkeçirmə (TCD) detektorları ilə təchiz olunmuş qaz xromatoqrafı (GC) vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Su buxarının təsirini öyrənmək üçün qaz axını xüsusi saturatordan keçirilərək nəmləndirilmişdir. Bütün xətlər kondensasiyanın qarşısını almaq üçün 150°C-yə qədər qızdırılmışdır.

Nəticələr və onların müzakirəsi

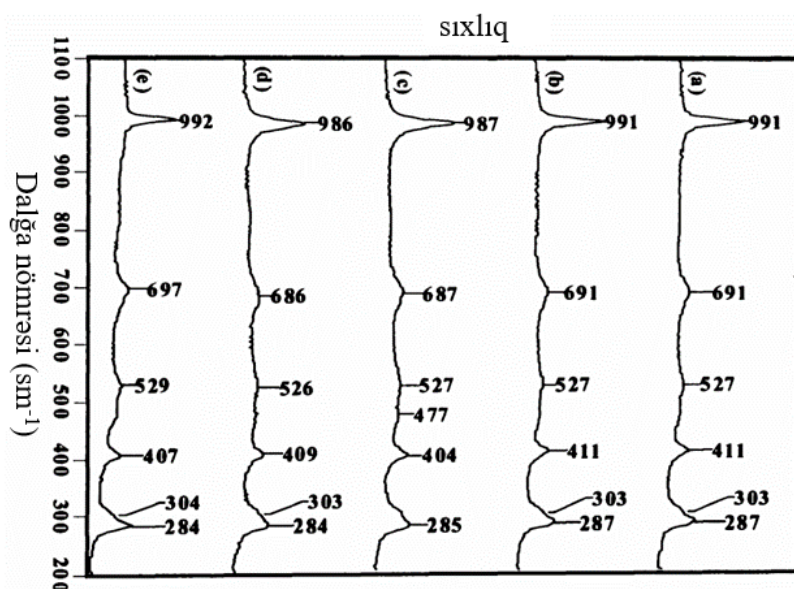
Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, sintez olunmuş VMoO katalizatorları butadienin oksidləşməsində yüksək aktivlik nümayiş etdirir. İlk növbədə katalizatorun kristal quruluşu XRD analizi ilə yoxlanılmışdır (cədvəl 1).

Cədvəl 1

VMoO katalizatorlarının XRD d-məsafələri

Şəbəkə müstəvisi	V ₂ O ₅ istinad (Å)	Katalizator A (reaksiyadan əvvəl) (Å)	Katalizator A (reaksiyadan sonra) (Å)	Katalizator B (reaksiyadan əvvəl) (Å)	Katalizator B (reaksiyadan sonra) (Å)
100	11.54	11.55	11.56	11.60	11.61
010	3.57	3.57	3.57	3.59	3.59
001	4.38	4.36	4.37	4.33	4.32

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, molibdenin miqdarı artdıqca (100) və (010) istiqamətlərində d-məsafələri genişlənir, (001) istiqamətində isə daralır. Bu, Mo atomlarının V₂O₅ qəfəsinə daxil olaraq bərk məhlul yaratdığını sübut edir. Raman spektrləri də bu nəticəni təsdiqləyir (şəkil 1).



Şəkil 1. Katalizatorların Raman spektrləri

Şəkil 1-də təmiz V₂O₅ ilə müqayisədə VMoO katalizatorlarında piklərin bir qədər yerini dəyişdiyi görünür. 990 cm⁻¹ (V=O termiki rabitə), 689 cm⁻¹ (kənarları paylaşılan V-O) və 523 cm⁻¹ (küncələri paylaşılan V-O-V) dalğa ədədlərindəki piklər bərk məhlulun yaranması nəticəsində aşağıya doğru sürüşmüşdür. Bu rəqslərin yerdəyişməsi qəfəs strukturunun molibden tərəfindən modifikasiya olunduğunu sübut edir.

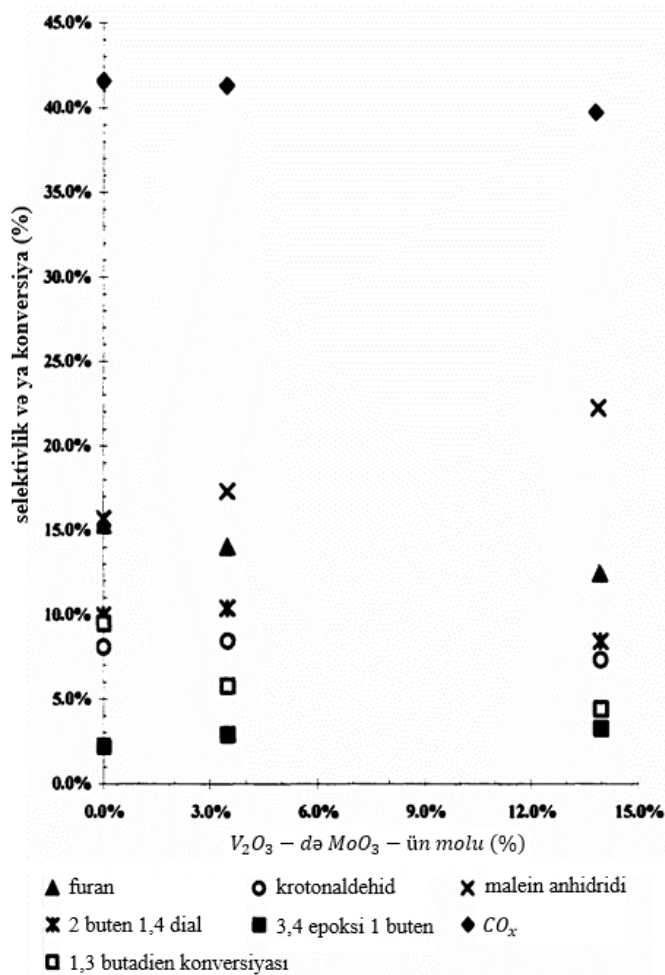
Katalizator səthindəki vanadiumun oksidləşmə vəziyyəti XPS analizi ilə dəqiqləşdirilmişdir (cədvəl 2).

XPS pik mövqeləri və vanadiumun valentlik paylanması

Parametr	Katalizator A (reaksiyadan əvvəl)	Katalizator A (reaksiyadan sonra)	Katalizator B (reaksiyadan əvvəl)	Katalizator B (reaksiyadan sonra)
V 2p _{3/2} (eV)	517.2	517.0	517.1	517.0
V 2p _{1/2} (eV)	524.9	524.3	524.6	524.6
Mo 3d _{5/2} (eV)	235.8	235.7	235.8	235.7
Mo 3d _{3/2} (eV)	232.6	232.5	232.6	232.6
V ⁴⁺ / V _{total} (%)	6.2%	20%	9.3%	12%

Cədvəl 2-dən aydın olur ki, molibdenin əlavə edilməsi ilkin nümunədə V⁴⁺ miqdarını artırır. Reaksiyadan sonra katalizator A-da V⁴⁺ miqdarı 20%-ə qədər yüksəlir. Bu, reaksiya zamanı butadienin katalizator səthini reduksiya etdiyini göstərir. Molibden isə re-oksidləşmə qabiliyyətini artıraraq bu reduksiyanın həddini tənzimləyir.

Katalitik aktivlik və selektivlik üzərində molibdenin təsiri aşağıdakı qrafikdə əks olunub (şəkil 2).

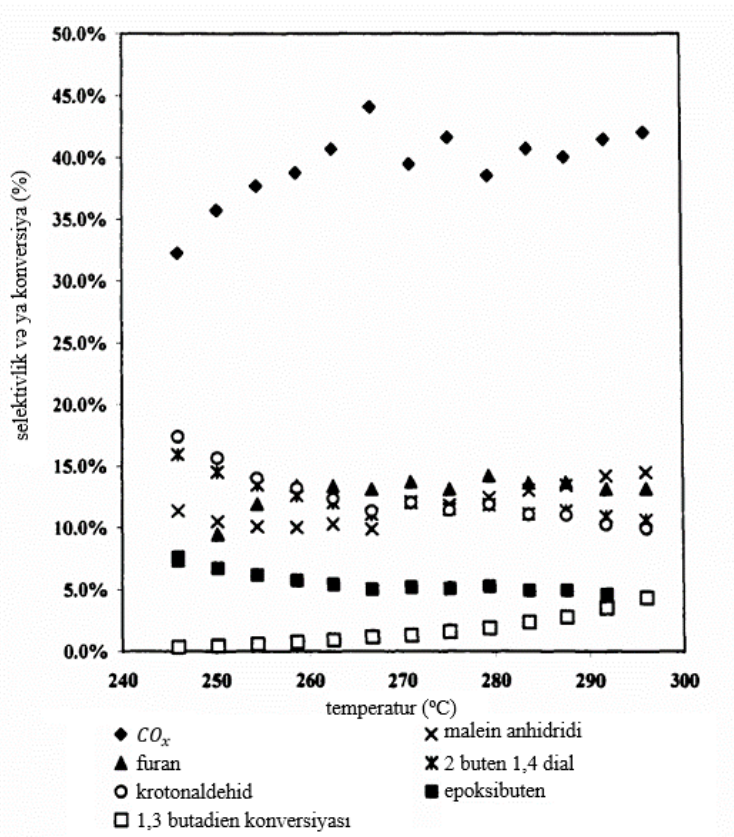


Şəkil 2. Molibden qatılığının selektivliyə təsiri

Qrafikdən (şəkil 2) aydın olur ki, molibdenin miqdarı artdıqca malein anhidridinə (MA) qarşı selektivlik kəskin şəkildə yüksəlir. Əksinə, furan və CO_x çıxımı azalma meylli göstərir.

Bu, molibdenin nukleofil oksigen mərkəzlərini aktivləşdirərək reaksiyanı tam oksidləşməyə doğru yönəltməyi sübut edir.

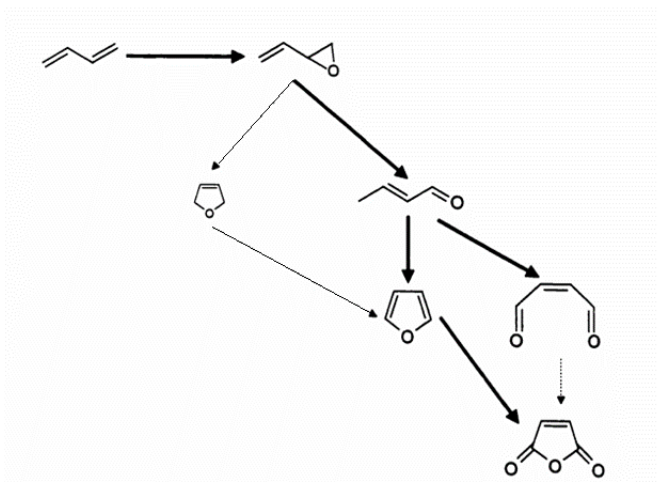
Temperaturun təsiri də vacib amildir (şəkil 3).



Şəkil 3. Temperaturun məhsul paylanmasına təsiri

240°C-dən 300°C-yə qədər temperatur artdıqca butadienin çevrilmə dərəcəsi artır (şəkil 3). Lakin yüksək temperaturlarda 3,4-epoksi-1-buten və krotonaldehid kimi aralıq məhsulların seçktivliyi düşür, çünki onlar dərhal malein anhidridinə və ya karbon oksidlərinə çevrilirlər[3]. Furan üçün optimal temperatur 275-285°C aralığında qeydə alınmışdır.

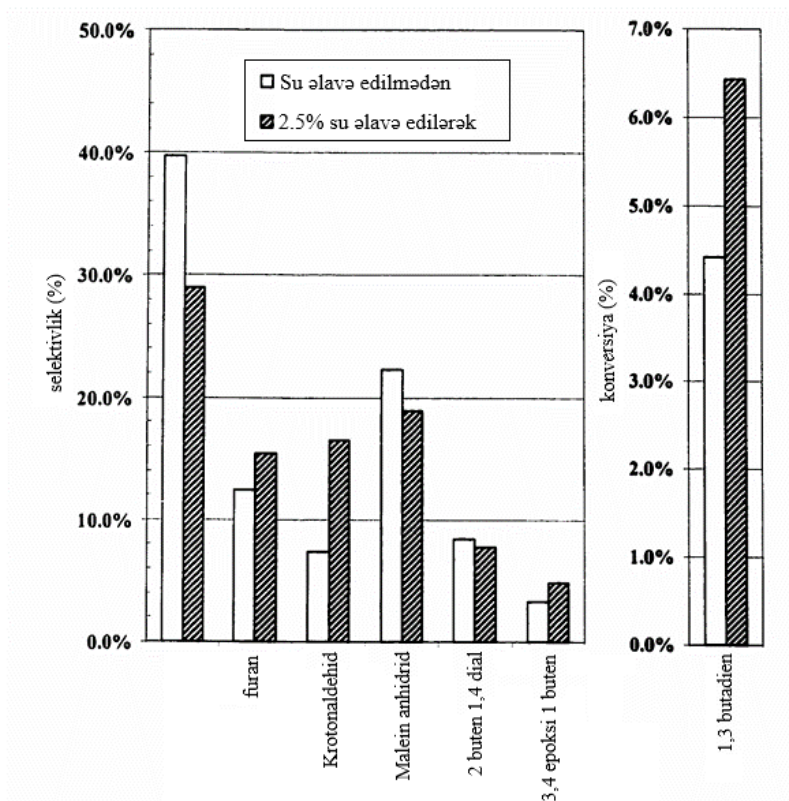
Aparılan tədqiqatın ən mühüm elmi yeniliyi reaksiya yolunun müəyyənəndirilməsidir (şəkil 4).



Şəkil 4. Butadienin oksidləşməsinin təklif olunan mexanizmi

Bu sxemə (şəkil 4) əsasən, reaksiya 1,2-birləşmə ilə başlayır və ilk məhsul 3,4-epoksi-1-butendir[1]. Bu epoksid daha sonra turşu mərkəzlərində krotonaldehidə izomerləşir. Krotonaldehid isə iki yolla parçalanır: dehidrogenləşmə ilə furan yaradır və ya oksigen daxil edilməsi ilə 2-buten-1,4-dial vasitəsilə malein anhidridinə çevrilir. Furanın özü də sonradan malein anhidridinə oksidləşə bilər.

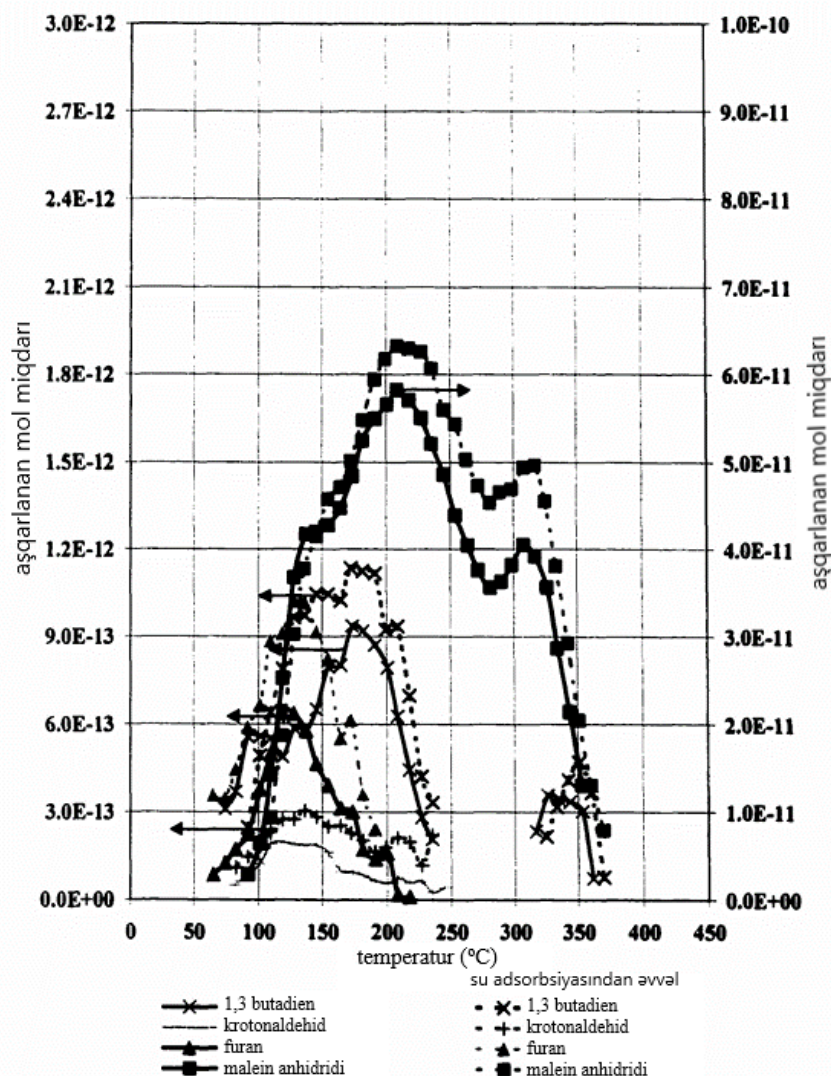
Suyun təsiri xüsusi maraq doğurur. Təcrübələr göstərmişdir ki, 2,5% su buxarının əlavə edilməsi butadienin çevrilməsini 40% artırır (şəkil 5).



Şəkil 5. Su əlavəsinin katalitik göstəricilərə təsiri

Suyun iştirakı furan və krotonaldehid selektivliyini artırır, malein anhidridi və COx miqdarını isə azaldır (şəkil 5). Bu effekt suyun katalizator səthindəki aktiv mərkəzlərlə rəqabətli adsorbsiyası və səthdə yeni brensted turşu mərkəzlərinin (OH qrupları) yaranması ilə izah olunur [6].

TPD analizləri (şəkil 6) sübut edir ki, su səthi "təmizləyərək" polimerləşmiş qalıqları kənarlaşdırır və aktivliyi bərpa edir.



Şəkil 6. Aşqarların mol miqdarının temperaturdan asılılığı

Nəticə

Nəticə olaraq deyə bilərik ki, VMoO bərk məhlul katalizatorları butadienin malein anhidridinə selektiv çevrilməsində həm redoks, həm də turşu-əsas xüsusiyyətlərini balanslaşdırır. Molibden nukleofil oksigenin mobilliyini artırır, su isə prosesin selektivliyini tənzimləyən effektiv modifikator rolunu oynayır. Tədqiq olunan bu sistem butadienin sənaye miqyasında oksidləşməsi üçün optimallaşdırılmış şərait yaratmağa imkan verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Schroeder, W.D. Pathway and surface mechanism studies of 1,3-butadiene selective oxidation over vanadium-molybdenum-oxygen catalysts. *Ph.D. Dissertation, Iowa State University*, 2001, 203 p.
2. Mars, P. and van Krevelen, D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, Supplement 3, 1954, pp. 41-59.
3. Xue, Z. and Schrader, G.L. In situ FTIR studies of the selective oxidation of 1,3-butadiene over V-P-O catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 184, 1999, pp. 87-104.

4. Wang, Y., et al. (2023). Advanced Nanostructured Vanadium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 320, 121952.
5. Petrov, A.N. & Sokolov, V. (2022). Solid Solutions in V-Mo-O Systems: Structural Evolution and Catalytic Performance in C4 Oxidation. *Catalysis Today*, Vol. 384, pp. 112-125.
6. Zhang, L., et al. (2024). Mechanism of Brønsted Acid Site Formation on VMoO Surfaces during Steam-Assisted Oxidation. *ACS Catalysis*, Vol. 14, pp. 450-462.
7. Liu, H. & Chen, X. (2021). Sol-Gel Synthesis of Multicomponent Metal Oxides for Selective Oxidation: A Review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 98, pp. 15-34.
8. Müller, C., et al. (2023). In-situ Spectroscopic Studies of Mars-van Krevelen Mechanism on V-Mo Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 127, No. 12, pp. 5800-5815.
9. Gupta, S. (2020). Selective Oxidation of Butadiene to Furan and Maleic Anhydride: Recent Trends and Challenges. *Chemical Reviews*, Vol. 120, No. 8, pp. 3890-3920.
10. Ivanov, D. (2024). Role of Molybdenum Substitution in Enhancing Oxygen Mobility in Vanadium Pentoxide Lattices. *Molecular Catalysis*, Vol. 553, 113702.

УДК 661.888.1

Л.А.Мурсалова, В. Г.Мурадханлы, Ч.Ф.Махмудов
Министерство Науки и Образования АР
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности (АГУНП)

СИНТЕЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ БУТАДИЕНА В ИХ ПРИСУТСТВИИ
РЕЗЮМЕ

Ключевые слова: ванадий-молибденовые катализаторы, 1,3-бутадиен, селективное окисление, малеиновый ангидрид, золь-гель синтез, фуран

В данной работе исследован процесс синтеза ванадий-молибден-оксидных (VMoO) каталитических систем и их применение в селективном окислении 1,3-бутадиена. Катализаторы были получены с использованием пероксидного золь-гель метода, который обеспечил высокую гомогенность фазового состава. Структурные характеристики синтезированных образцов были изучены методами РФА, лазерной Рамановской спектроскопии и РФЭС, что подтвердило образование твердых растворов на основе решетки V₂O₅. Установлено, что превращение 1,3-бутадиена в малеиновый ангидрид протекает через ряд промежуточных стадий, включая образование 3,4-эпокси-1-бутена, кротонового альдегида и фурана. Показано, что увеличение содержания молибдена в составе катализатора способствует повышению селективности по малеиновому ангидриду. Особое внимание уделено влиянию паров воды на кинетику процесса, где зафиксировано значительное возрастание каталитической активности и выхода фурана. Исследование температурно-программированной десорбции позволило идентифицировать пять типов активных центров на поверхности катализатора. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процессов получения ценных промежуточных продуктов нефтехимии.

*L.A.Mursalova, V.G.Muradkhanli, Ch.F.Mahmudov
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Azerbaijan State University of Oil and Industry (ASUOI)*

SYNTHESIS OF VANADIUM-CONTAINING CATALYSTS AND
INVESTIGATION OF BUTADIENE OXIDATION IN THEIR PRESENCE
SUMMARY

Keywords: vanadium-molybdenum catalysts, 1,3-butadiene, selective oxidation, maleic anhydride, sol-gel synthesis, furan

This study investigates the synthesis of vanadium-molybdenum-oxide (VMoO) catalytic systems and their performance in the selective oxidation of 1,3-butadiene. The catalysts were prepared using a peroxide-based sol-gel method, which ensured high homogeneity and precise stoichiometry of the resulting materials. Structural and phase characterizations were conducted using X-ray diffraction (XRD), Laser Raman spectroscopy (LRS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), confirming the formation of substitutional solid solutions within the V₂O₅ lattice. The results indicate that the selective oxidation of 1,3-butadiene to maleic anhydride proceeds via a complex pathway involving intermediates such as 3,4-epoxy-1-butene, crotonaldehyde, and furan. It was established that increasing the molybdenum content enhances selectivity toward maleic anhydride. Furthermore, the addition of water vapor to the feed stream was found to significantly increase catalytic activity and improve the yield of furan and crotonaldehyde. Temperature-programmed desorption (TPD) studies further identified various active sites on the catalyst surface responsible for different reaction steps. These findings provide critical insights into optimizing the catalytic production of valuable chemical intermediates from butadiene.

Daxil oldu: 31.03.2026-cı il