

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА В ИЗОБУТЕН НА Ni-V-Sb-АЛЮМООКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

\*В.П. Висловский, профессор, \*\*Р.М. Тальшинский, ведущий научный сотрудник,

\*\*\*В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, \*\*\*Н.А. Французова, ассистент,

\*В.Е. Шейнин, профессор

\*Институт химических проблем Национальной Академии Наук Азербайджана

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

\*\*\*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баикирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: talyshinsky@list.ru

**В**ключение дополнительно оксида никеля в каталитическую систему V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемую в окислительном дегидрировании изобутана, значительно увеличивает конверсию (от 36 до 42-44%) при селективности по изобутену 70%. Разработанные катализаторы, включающие системы V-Sb-O и V-Sb-Ni-O, были охарактеризованы методами БЭТ, XRD, XPS и H<sub>2</sub>-TPR. Формирование обнаруженной фазы ванадата никеля NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> приводит за счет свободной фазы VO<sub>x</sub> к более эффективному катализатору вследствие увеличения количества мобильного кислорода решетки. Предполагается, что набор разновидностей поверхностных фаз ванадия улучшает активность и селективность новой каталитической системы.

Addition of nickel oxide in the V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system, used in oxidative dehydrogenation of isobutane, significantly increases conversion (from 36 to 42-44%) at isobutene selectivity of 70 %. The developed catalysts consisting of systems V-Sb-O and V-Sb-Ni-O were characterized using XRD, XPS, and H<sub>2</sub>-TPR. Formation of the discovered nickel vanadate phase NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> is as a result of free phase VO<sub>x</sub> is a more effective catalyst due to increase in the quantity of mobile oxygen lattice. It is suggested that the set of various vanadium surface phases improves activity and selectivity of the new catalytic systems.

**Ключевые слова:** изобутан, окислительное дегидрирование, изобутен, оксид никеля, ванадат аммония, оксидные катализаторы.

**Key words:** isobutane, dehydrogenation by oxidizing, Isobutene, nickel oxide, ammonium vanadate, oxide catalysts.

### 1. Введение

Потребность в легких олефинах и произведенных из них продуктов постоянно увеличивается, а существующий объем производства в будущем может стать недостаточным для удовлетворения спроса на них. В особенности это относится к изобутену, являющемуся наиболее универсальным продуктом из всех C<sub>4</sub>-олефинов.

В настоящее время изобутен как товарный продукт производится из изобутана в процессе его дегидрирования, который характеризуется высокой энергоемкостью [1].

Окислительное дегидрирование изобутана привлекает внимание, так как использование кислорода позволяет преодолевать термодинамические ограничения за счет экзотермического окислительного процесса. Аналогичный подход использовался в промышленном процессе каталитического дегидрирования этилбензола в стирол, однако до настоящего времени подобное направление не нашло воплощения в дегидрировании высших парафинов [1]. Хотя большинство исследований посвящено окислительному дегидрированию легких алканов на оксидах ванадия и катализаторы на их основе являются доступными [1-8], сообщения об исследованиях окислительного дегидрирования изобутана в изобутен опубликованы относительно недавно.

Целью настоящей работы является исследование нового Ni-V-Sb-алюмооксидного ка-

тализатора в реакции окислительного дегидрирования изобутана в изобутилен – важный продукт нефтехимии.

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. Приготовление катализаторов

Исследования проводили с использованием нанесенных на оксид алюминия, а также массивных бинарных (V-Sb-O) и тройных (V-Sb-Ni-O) композиций катализаторов при атомном отношении V : Sb = 8.8 : 1. Во всех исследованных образцах фиксировали оптимальное, эквивалентное найденному в работе [9], отношение компонентов V/Sb в нанесенных V-Sb-O-композициях, которое в пересчете на оксиды составляло 15 масс.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2.7 масс.% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве носителя использовали оксид алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный Катализаторной фабрикой при Институте катализа СО РАН. Катализатор готовили пропиткой оксида алюминия растворами активных компонентов в заданных эквивалентных соотношениях. После сушки образцы подвергали прокаливанию при 900 °С в течение 2 ч. Удельная поверхность образцов катализаторов (S<sub>уд.</sub>) была равна 85 м<sup>2</sup>/г, объем пор V<sub>Σ</sub> 0.37 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор d 175 Å. В опытах использовали гранулы диаметром 0.3-0.8 мм. Аморфность полученных нанесенных образцов была установлена с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Массивные

катализаторы V-Sb-O и V-Sb-Ni-O готовили смешением водных растворов солей соответствующих активных компонентов – метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Merck), хлорида сурьмы  $\text{SbCl}_3$  (Aldrich) при добавлении соляной кислоты и нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), с последующим выпариванием, сушкой при 100-200 °C в течение 2 ч, прокаливанием при 400 °C в течение 2 ч и при 600 °C – 4 ч. Указанные растворы использовали при пропитке оксида алюминия для приготовления V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-нанесенных катализаторов. Условия сушки и прокаливания были такими же, как и при приготовлении массивных образцов.

## 2.2. Методика испытания

### каталитической активности образцов

Испытания каталитической активности образцов (фракция 1-1.5 мм) проводили в трубчатом кварцевом реакторе (d 15 мм) при атмосферном давлении и непрерывном потоке реагентов через неподвижный слой катализатора. Выше и ниже слоя катализатора были помещены частицы кварца (фракция 1-1.5 мм), чтобы исключить наличие гомогенных реакций в свободном объеме.

В отсутствие катализатора, в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, конверсия изобутана составила ~1% при 550 °C и ~3% при 600 °C, что совпадает с результатами, полученными в работе [10].

Газовую смесь (20 об.% изобутана, 12 об.% кислорода, остальное азот) подавали в реактор непрерывным потоком (1 см<sup>3</sup>/с), обеспечивая время контакта ( $\tau$ ) 4 с. Эти условия были выбраны с целью достижения максимальной конверсии алканов, высокой селективности по олефину и высокой производительности катализатора. Показатели активности измеряли при достижении стационарных условий протекания процесса.

Газохроматографический анализ реакционной смеси был выполнен с использованием колонки с диатомитом, пропитанным гептадеканом, для разделения  $\text{CO}_2$ , углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , и второй колонки с молекулярными ситами NaX для разделения  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , с детекторами по теплопроводности.

Конверсия изобутана (X), выход изобутена (Y) и селективность олефина (S) выражались в процентах.

## 2.3. Методика изучения физико-химических свойств приготовленных образцов

Измерение удельной поверхности образцов было выполнено на проточном приборе Micrometrics Flow Sorb II 2300 по низко-

температурной адсорбции  $\text{N}_2$  (метод БЭТ). Методом спектроскопии диффузного отражения были исследованы фазовый состав и структура образцов на дифрактометре Kristalloflex 805 (Siemens), оборудованном датчиком Siemens D-5000, с использованием  $\text{K}\alpha$ -радиации меди и никелевого фильтра.

Анализ состояния массивных образцов был выполнен методом рентгеновской фотоспектроскопии (XPS) на фотоэлектронном спектрометре SSX-100 модель 206 с монохроматизированным алюминиевым анодом ( $\text{Al K}\alpha = 1487.6$  эВ). Значение связанной энергии было отнесено к случайному пику C 1 s в 284.8 эВ. Атомные концентрации простых элементов были вычислены с использованием стандартной процедуры, обеспеченной изготовителем [8].

Тестирование катализаторов методом термопрограммированного восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -TPR) осуществляли в проточной системе, в температурном интервале 100-900 °C, со скоростью нагрева 20 °C/мин, при 1 об.%  $\text{H}_2$  в токе Ar, с контролем содержания  $\text{H}_2$  в потоке. Образцы предварительно прокаливали в воздухе при 600 °C в течение 2 ч, с последующим охлаждением в токе Ar до 100 °C.

## 3. Результаты и обсуждение

Результаты испытания каталитических систем V-Sb-O и V-Sb-Ni-O приведены в табл. 1, где показаны результаты влияния добавок NiO на каталитическую активность нанесенных и массивных образцов.

Оба массивных образца проявляют невысокую активность в целевой реакции. На массивном V-Sb-O-катализаторе процесс дегидрирования изобутана протекает с низкой конверсией ( $X \sim 13\%$ ) и низкой селективностью ( $S \sim 11\%$ ), в то время как тройная система V-Sb-Ni-O демонстрирует существенно более высокую селективность олефина ( $S \sim 22\%$ ) с несколько более высокой конверсией изобутана ( $X \sim 15\%$ ). Это означает, что даже в области низких степеней превращения, характерных для массивных образцов, объединение никеля с двойной системой V-Sb-O вызывает существенное повышение выхода изобутена (3.2% против 1.4% на пропущенный изобутан). Указанный многообещающий результат стимулировал исследование влияния допирования никелем нанесенной системы V-Sb-O.

Нанесенные на  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  системы V-Sb-O с тем же самым составом, что и массивный катализатор, значительно увеличивают каталитическую активность и селективность

по изобутену: X 36.5% и S 68%. При использовании NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными продуктами были CO<sub>x</sub> и CH<sub>4</sub>, а изобутена не обнаружено. Введение оксида никеля в систему V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно улучшило каталитические показатели процесса.

Оптимальное содержание никеля (z) в нанесенных катализаторах с атомными отношениями (ат.) V/Sb/Ni = 8.8/1/z, когда z = 2.1 и 3.6. Эти образцы обеспечивают селективность по олефину S ~ 70%, увеличивая конверсию от 39 до 43.6%.

Таблица 1. Окислительная конверсия изобутана на массивной и нанесенной V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-системах, V/Sb/Ni = 8.8/1/z (ат.).

| Катализатор                                               | Активная фаза<br>композиции металла<br>(ат.%) |      |      | S <sub>уд.</sub><br>(м <sup>2</sup> /г) | X,<br>% | Селективность (S), %           |                                 |      |                 | Y,<br>% |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------|------|-----------------------------------------|---------|--------------------------------|---------------------------------|------|-----------------|---------|
|                                                           | V                                             | Sb   | Ni   |                                         |         | iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>1</sub> – C <sub>3</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> |         |
| V-Sb-O<br>(массивный)<br>(z = 0)                          | 89.8                                          | 10.2 | -    | 7.0                                     | 12.7    | 11.0                           | 6.1                             | 49.7 | 33.2            | 1.4     |
| V-Sb-Ni-O<br>(массивный)<br>(z = 3.6)                     | 65.8                                          | 7.5  | 26.7 | 5.7                                     | 15.0    | 21.5                           | 3.2                             | 46.0 | 29.3            | 3.2     |
| V-Sb-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(z = 0)          | 89.8                                          | 10.2 | -    | 85                                      | 36.5    | 68.0                           | 3.7                             | 16.0 | 12.3            | 24.8    |
| V-Sb-Ni-<br>O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(z = 0.7) | 83.8                                          | 9.6  | 6.6  | 67                                      | 39.0    | 70.9                           | 5.1                             | 14.9 | 9.1             | 27.6    |
| V-Sb-Ni-<br>O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(z = 2.1) | 73.7                                          | 8.5  | 17.8 | 63                                      | 42.2    | 70.7                           | 5.6                             | 16.0 | 7.6             | 29.8    |
| V-Sb-Ni-<br>O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(z = 3.6) | 65.8                                          | 7.5  | 26.7 | 63                                      | 43.6    | 69.6                           | 5.8                             | 14.9 | 9.7             | 30.4    |
| V-Sb-Ni-<br>O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(z = 7.0) | 51.9                                          | 6.0  | 42.1 | 65                                      | 46.6    | 66.3                           | 5.0                             | 18.6 | 10.1            | 30.9    |

Условия реакции: 550 °C, P<sup>0</sup><sub>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub> = 20 кПа, P<sup>0</sup><sub>O<sub>2</sub></sub> = 12 кПа, τ = 4 с; X – конверсия; Y – выход.

При дальнейшем возрастании концентрации оксида никеля в нанесенных образцах конверсия изобутана в целевой продукт фактически остается на том же уровне, а достигаемый выход изобутена (Y) составил 30.9%. Следует отметить, что такой выход изобутена в рассматриваемой реакции наиболее высокий по сравнению с данными, ранее опубликованными в литературе [2, 7].

Удельные поверхности (S<sub>уд.</sub>) синтезированных V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-образцов приведены в табл. 1. Все никельсодержащие нанесенные катализаторы имели практически одинаковую удельную поверхность 63-67 м<sup>2</sup>/г, отличаясь от исходной в V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая составляет 85 м<sup>2</sup>/г. Однако несмотря на снижение удельной поверхности в нанесенных образцах, связанное с допированием оксидом никеля системы V-Sb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, все никельсодержащие композиции проявляли более высокую каталитическую активность в целевой реакции по сравнению с

двойными образцами V-Sb-O (см. выше).

В соответствии с данными XRD для типовой системы V-Sb-O, о которой ранее сообщали в работе [10], наряду с обнаруженной фазой V<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, присутствующей в незначительных количествах во всех изученных катализаторах, доминирующей фазой в исходном двойном оксиде оказался оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

В нанесенных образцах присутствие фазы, близкой к стехиометрии V<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, также не может играть ключевую роль в каталитической реакции, поскольку после реакции основная фаза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливалась до V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последняя была обнаружена методом XRD в массивной композиции V-Sb-Ni-O (рис. 1A), а также в исходной системе V-Sb-O [10] и в нанесенном катализаторе V-Sb-Ni-O с относительно низким содержанием NiO (z = 2.1) (рис. 1B). Другие VO<sub>x</sub>-фазы не были обнаружены ни в нанесенной тройной композиции V-Sb-Ni-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где z = 0.7, ни в системе с более высоким содержанием NiO

( $z = 3.6$ ) методами XRD (рис. 1С) и лазерной рамановской спектроскопии, несмотря на высокую чувствительность последнего метода к присутствию разновидностей оксидов типа  $\text{VO}_x$ . Установлено, что в массивных и нанесенных V-Sb-Ni-O-образцах не содержалась свободная фаза NiO, но появлялась новая

фаза ванадата никеля  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ . Следует отметить, что для нанесенных систем эта фаза была обнаружена в пределах чувствительности метода (рис. 1В и С). Это означает, что активный, содержащий ванадий компонент, является аморфным, несмотря на высокое заполнение им поверхности системы.

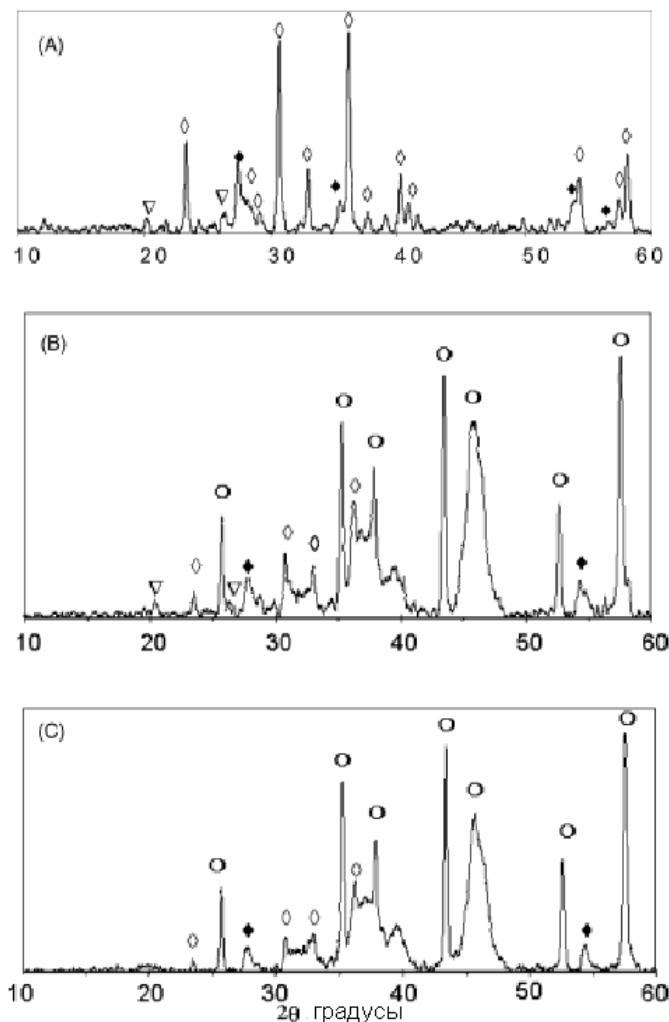


Рис. 1. Результаты XRD для свежего V-Sb-Ni-O-образца: (А) массивный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/3.6$  ат.); (В) нанесенный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/2.1$  ат.); (С) нанесенный ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.8/1/3.6$  ат.).

◇  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ ; ◆  $\text{V}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{O}_4$ ; ▽  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; ○  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Данные рентгеновской фотоспектроскопии XPS показывают (табл.2), что во всех свежих образцах характеристическое значение энергии связи (ЭС) для Sb соответствует  $3d_{3/2}$ , в то время как для никеля характерно заполнение электронных подуровней ЭС  $2p_{3/2}$ , что соответствует элементам в их самой высокой степени окисления [11]. Чтобы ЭС никеля в нанесенном V-Sb-Ni-O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце соответствовало  $2p_{3/2}$ , катализатор должен содержать существенно больше никеля, чем в массивном V-Sb-Ni-O, подобно тому, как при добавлении никеля в  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

[11]. Эти особенности, так же как и полная ширина пика в половине максимума (FWHM), остаются фактически неизменными после испытания в каталитической реакции. Отмечено различие в структурных элементах V  $2p_{3/2}$ : в массивной системе V-Sb-O (516.7 эВ) ЭС ниже, чем в массивной тройной V-Sb-Ni-O-композиции (517.0 эВ) и, особенно, в нанесенных V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-катализаторах (517.2-517.3 эВ). В условиях катализа ЭС ванадия в массивной системе V-Sb-O уменьшается значительно (от 516.7 до 516.1 эВ), в то время как FWHM V  $2p_{3/2}$  достигает

максимального значения.

В соответствии с [11], при сопоставлении свойств  $V^{+5}$ , отвечающих интервалу (517.2-517.6 эВ), можно полагать, что количество ванадия в массивном двойном оксиде V-Sb частично занижено относительно заданного

номинального значения в рецептуре в свежем образце, и далее оно еще более существенно уменьшается в ходе каталитического процесса. Для других изученных катализаторов различия в свойствах  $V 2p_{3/2}$  до и после реакции оказались в пределах точности измерения (0.2 эВ).

Таблица 2. XPS-характеристики массивных и нанесенных на оксид алюминия V-Sb-O- и V-Sb-Ni-O-катализаторов.

| Катализатор                                   | Энергия связи, эВ   |       |                      |       |                      |       | Атомные соотношения на поверхности контакта |     |     |      |     |     |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|---------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|---------------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                               | V 2p <sub>3/2</sub> |       | Sb 3d <sub>3/2</sub> |       | Ni 2p <sub>3/2</sub> |       | V/Sb                                        |     |     | V/Ni |     |     | V/Al  |       |       | Sb/Al |       |       |
|                                               | f                   | u     | f                    | u     | f                    | u     | n                                           | f   | u   | n    | f   | u   | n     | f     | u     | n     | f     | u     |
| VSbO массивный (z=0)                          | 516.7               | 516.1 | 540.1                | 539.9 | -                    | -     | 8.8                                         | 2.2 | 2.2 | -    | -   | -   | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| VSbNiO массивный (z=3.6)                      | 517.0               | 517.0 | 540.1                | 540.2 | 855.8                |       | 8.8                                         | 4.1 | 4.8 | 2.5  | 3.8 | 2.8 | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| VSbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=0)     | 517.3               | 517.0 | 540.3                | 540.2 | -                    | -     | 8.8                                         | 4.1 | 4.7 | -    | -   | -   | 0.102 | 0.098 | 0.099 | 0.012 | 0.024 | 0.021 |
| NiVSbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=3.6) | 517.2               | 517.4 | 540.3                | 540.5 | 856.5                | 856.5 | 8.8                                         | 4.5 | 4.4 | 2.5  | 4.2 | 4.2 | 0.109 | 0.086 | 0.074 | 0.012 | 0.019 | 0.017 |

n – нормальный; f – исходный; u – использованный.

Поверхность массивной двойной системы V-Sb-O значительно обогащена сурьмой. Хотя поверхность нанесенных катализаторов также обогащена сурьмой, степень этого обогащения ниже, чем в массивном образце V-Sb-O, при этом внешняя поверхность никельсодержащих катализаторов также обеднена никелем. Определенное методом XPS атомное отношение ванадия к никелю существенно выше номинального задаваемого значения, а для нанесенной на оксид алюминия системы V-Sb-Ni-O поверхностное атомное отношение Ni/Al (0.019) вдвое меньше номинального (0.044).

Результаты исследования образцов

катализаторов методом  $H_2$ -TPR представлены на рис. 2. Для массивного образца V-Sb-O наблюдался один пик  $H_2$  с максимумом при 678 °C (а). Для нанесенных систем V-Sb-O, в случае отсутствия никеля, пик наблюдается при 660 °C, а для V-Sb-Ni-O главный пик обнаружен при 539 °C. Небольшие пики имеют место для нанесенной никельсодержащей системы в высокотемпературной области при 716 и 808 °C. Поскольку для никельсодержащего нанесенного катализатора (кривая с) характерно смещение главного пика  $H_2$  в сторону более низких температур, можно полагать, что восстановительная способность  $Ni^{2+}$  существенно

ниже по сравнению с ионами ванадия. Этот вывод согласуется с предыдущим XPS-исследованием этого типа катализаторов [10]. Очевидно, что главный пик в нанесенном никельсодержащем катализаторе должен быть, в основном, приписан снижению  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов за счет их восстановления до  $\text{Ni}^0$  без формирования промежуточных оксидов. Таким образом, пики, отмеченные в различных температурных областях, идентифицируют восстановление различных разновидностей никеля. Основываясь на предыдущих результатах исследования  $\text{H}_2$ -TPR системы  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , мы полагаем, что высокодисперсная поверхностная фаза  $\text{NiO}$  формирует, наряду с  $\text{V}^{5+}$ , низкотемпературный пик  $\text{H}_2$ . Первый, более характерный, высокотемпературный пик ( $716^\circ\text{C}$ ) указывает на восстановление поверхностной фазы  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , сформированной через изоморфную замену ионами никеля алюминии-

евых ионов в восьмигранном положении. Это является одной из причин, почему присутствующая в системе  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  рентгеноаморфная фаза  $\text{NiO}$  не была обнаружена методом XRD в нанесенных на оксид алюминия тройных образцах  $\text{V-Sb-Ni-O}$ . Второй высокотемпературный пик (кривая с), обнаруженный при  $808^\circ\text{C}$ , отвечает никельсодержащим фазам, сформированным в процессе прокаливания образцов. Показано, что существенная часть ионов никеля в нанесенной системе  $\text{V-Sb-Ni-O}$  расположена внутри гранулы немодифицированного оксида алюминия. Метод, обеспечивающий миграцию ионов никеля из внутренних слоев гранулы к ее периферии, разработанный нами [9], основан на предварительной обработке поверхности носителя раствором соляной кислоты или анолита, активированного из водного раствора, содержащего микропримесь хлорида аммония.

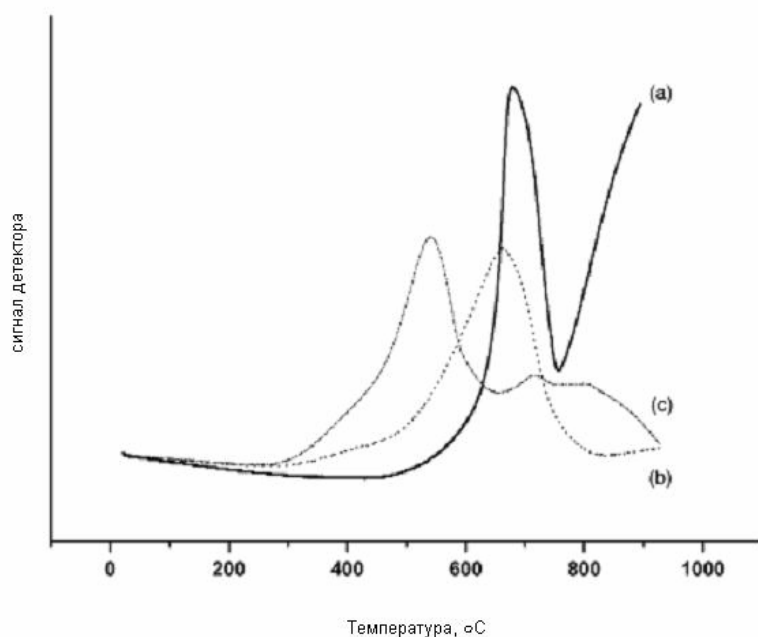


Рис. 2. Профили  $\text{H}_2$ -TPR (a) массивной  $\text{V-Sb-O}$ , (b) нанесенной  $\text{V-Sb-O}$  ( $\text{V/Sb} = 8.8/1$  ат.) и (c) нанесенной  $\text{V-Sb-Ni-O}$  ( $\text{V/Sb/Ni} = 8.6/1/3.6$  ат.) систем.

В соответствии с данными электронной сканирующей микроскопии [11], каждый из оксидов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sb}$ ) обладает индивидуальной способностью к макроскопическому распределению по радиусу зерна сферической гранулы оксида алюминия. В этой связи, в ходе синтеза катализатора методом пропитки носителя активными компонентами возникает специфическое распределение фаз в объеме гранулы, что позволяет управлять селективностью процесса. Регулируемое указанным

методом синтеза концентрирование ионов никеля в приповерхностном слое нанесенного катализатора позволяет сосредоточить включения оксида никеля в активные центры, содержащие фазы ванадата и антимоната никеля, ответственные за катализ. При этом формируются фазы, содержащие ионы ванадия, ответственные за аккумуляцию на поверхности катализатора кислорода, а также фаза антимоната никеля, которая, по нашему мнению, отвечает за селективное

парциальное окисление углеводорода.

Полученные нами данные  $H_2$ -TPR указывают, что природа носителя и разбавление системы V-Sb-O никелем увеличивают скорость восстановления катализатора водородом благодаря достаточному количеству мобильного кислорода решетки. Принимая за основу способность поглощения водорода оксидом  $V_2O_5$  в нанесенной тройной системе V-Sb-Ni-O и меньшую восстановительную способность NiO по сравнению с  $V_2O_5$ , равно как и особенность ионов  $Ni^{2+}$ , восстанавливаемых непосредственно до  $Ni^0$ , можно считать, что существенная часть ионов никеля остается в окисленной форме. Однако, сосуществование никеля и ванадия в смешанном окисном составе ( $NiV_2O_6$ ) не позволяет различать количественно вклад оксидов ванадия и никеля в восстановительные функции катализатора.

Резюмируя изложенное, отметим, что низкая активность и селективность массивного исходного V-Sb были значительно улучшены за счет следующих трех технических решений:

- нанесение V-Sb-бинарного оксида на соответствующий носитель;
- объединение бинарной V-Sb-композиции с оксидом никеля;
- модифицирование носителя водными растворами анолита.

Таким образом, природа носителя существенным образом влияет на физико-химические характеристики бинарного оксида V-Sb и его каталитическое поведение в окислительном дегидрировании изобутана. При этом модификация нанесенной системы V-Sb-O оксидом никеля повышает селективность каталитического процесса окислительного дегидрирования углеводородов. Так как сам оксид никеля неэффективен в окислительном дегидрировании изобутана, наблюдаемый эффект модификации определяется его влиянием на фазовый состав поверхностных композиций катализатора в активной зоне гранулы. Объединение соответствующих количеств NiO в активную массу нанесенной системы V-Sb-O действительно приводит к существенным изменениям в составе фазы катализатора, преобразовывая свободную фазу  $VO_x$  в ванадат никеля, главным образом в  $NiV_2O_6$ . В соответствии с окисленным состоянием ванадия, наблюдаемым нами с

помощью XPS, этот факт способствует стабилизации ванадия в его самой высокой и каталитически активной степени окисления  $V^{5+}$ . В целом, роль ванадия, наряду с его способностью к аккумулярованию кислорода, сводится также и к перераспределению кислорода на каталитической поверхности. Вполне очевидно, что именно благодаря миграции кислорода в сложной тройной композиции достигается окислительно-восстановительный механизм с ускорением медленной стадии процесса дегидрирования углеводородов.

В соответствии с механизмом Марса-ван-Кревелена, среди факторов, определяющих каталитические свойства оксидной ванадий-содержащей системы, окислительно-восстановительное поведение иона ванадия играет ключевую роль в окислительных превращениях углеводородов [6, 8, 10]. Подтверждение этому механизму было найдено с помощью калориметрии в реакциях окислительного дегидрирования этана и изобутана на  $VO_x/Al_2O_3$ . V-Sb-O/ $Al_2O_3$ -катализаторы также осуществляют окислительно-восстановительный механизм с участием кислорода решетки. Этот механизм, согласующийся с полученными нами результатами, сводится к активной роли оксида никеля в нанесенных тройных катализаторах V-Sb-Ni-O. Фактически, поверхность, наименее эффективная в массивном двойном оксиде V-Sb, до и особенно после ее использования в реакции, содержит ванадий в значительно восстановленном состоянии (данные XPS). Образец V-Sb также малоактивен в реакции окислительного дегидрирования изобутана в изобутен из-за малого содержания мобильного кислорода (данные  $H_2$ -TPR), тогда как в наиболее активном V-Sb-Ni-O/ $Al_2O_3$ -катализаторе ионы ванадия существуют в наивысшей степени окисления. Этот катализатор является более воспроизводимым в его синтезе, стабильным в эксплуатации, аккумуляя самые высокие количества мобильного кислорода решетки в процессе его синтеза. Кроме того, модифицирующий эффект оксида никеля можно объяснить кооперативным взаимодействием между фазами ванадата и антимоната никеля с образованием итоговой фазы, обладающей способностью ванадия к восстановлению в ходе реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins / M.M. Bhasin [et al.] // Appl. Catal. A: General. – 2001. – Vol. 221, № 1-2. – P. 397–419.
2. On the influence of the acid-base character of catalysts on the oxidative dehydrogenation of alkanes / P. Concepción, [et al.] // Topics in Catalysis. – 1996. – Vol. 3, № 3-4. – P. 451–460.
3. Mamedov, E. A Oxidative dehydrogenation of lower vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks / E. A Mamedov, V. Cortés Corberán. // Appl. Catal. A: General. – 1995. – Vol. 127. – P. 1–8.
4. Influence of the reducing atmosphere on the structure and activity of Mo-V-Te-Nb-O catalysts for propane selective oxidation // D. Zhonghua [et al.] / Chin. J. Catal. – 2008. – Vol. 29, № 10. – P.1032–1036.
5. Oxidative conversion of isobutane to isobutene over V-Sb-Ni oxide catalysts / V. P. Vislovskiy, N. T. Shamilov, A.M. Sardarly, R.M. Talyshinskii, V.Yu. Bychkov, P. Ruiz, V. Cortés Corberán, Z. Schay, Zs. Koppány / Appl. Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 250, № 1. – P.143-150.
6. Haber, J. Handbook of heterogeneous catalysis / J. Haber. – 1997. – Vol. 5. – P. 2253–2262.
7. Kung, H. H. Effect of additives on properties of  $V_2O_5/SiO_2$  and  $V_2O_5/MgO$  catalysts / H.H. Kung, M.C. Kung // Appl. Catal. A: General. – 1997. – Vol. 157. – P. 105–111.
8. Безруков, И. Я. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / И. Я. Безруков, С. Э. Кляйн. // Химия твердого тела и новые материалы : Сб. докл. Всерос. конф. – г. Екатеринбург, 14–18 октября 1996 : 1996. – Т. 2. – С. 225.
9. Пантелеева, Ю. А. Кинетический характер влияния природы активации носителя Ni-V-Sb- оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил / Ю. А. Пантелеева, А. М. Мусаев, Р. М. Талышинский / Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 3. – С. 642–646.
10. Mixed MVSb oxides as oxydehydrogenation catalysts / E. A. Mamedov, R. M. Talyshinskii, R.G. Rizayev, J.L.G. Fierro, V. Cortes Corberan // Catal. Today. – 1996. – Vol. 32, № 1-4. – P. 177–183.
11. Perkin-Elmer. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Eds. J. F. Moulder [et al.] – Eden Prairie, Minnesota : Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Div., 1992. – 228 p.