

# МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУРИ І ПОВЕРХНІ VPO-ВМІСНОГО КАТАЛІЗАТОРА РЕАКЦІЇ ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТАНУ

О.А. Діюк<sup>1</sup>, В.О. Зажигалов<sup>1</sup>, І.В. Бачерикова<sup>1</sup>, Ж.М. Лопес-Ніето<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 13, 03680 Київ 164

<sup>2</sup>Інститут хімічної технології, 46022 Валенсія, Іспанія

*Розроблено метод синтезу VPO-системи з домішками Bi і Zr, який дозволяє одержати кристали з високим вмістом бічних граней. Встановлено, що введення домішок впливає як на енергію зв'язку 1s-електронів кисню, так і на силу Льюїсівських кислотних центрів. Збільшення енергії зв'язку O1s-електронів кисню веде до зростання активності, а зміна Льюїсівської кислотності - до підвищення селективності VPO-систем в реакції окиснювального дегідрування етану (ОДЕ).*

*A method has been developed of the synthesis of VPO systems with Bi and Zr additions which allows to obtain crystals with high content of side planes. The insertion of these additives has an effect on O1s-electron binding energy and Lewis site strengths. The increase in O1s-electron binding energy results in rise of catalytic activity whereas the change of Lewis acidity provokes an increase in selectivity of the VPO system in oxidative dehydrogenation of ethane (ODE).*

## Вступ

Зростання світового споживання етилену як базової сировини у виробництві поліетилену та інших продуктів хімічної промисловості ставить завдання розробки ефективних каталізаторів для реакції ОДЕ. Найбільш ефективними в процесі ОДЕ є система NdCeCuOF, яка при 660°C дає 30% етилену [1], або LiCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що при 600°C дає вихід 26% [2]. Недоліком цих каталізаторів є висока робоча температура. Застосування каталізаторів, які містять ванадій, дозволяє знизити температуру реакції [3]. В цій роботі досліджено VPO-системи, активним компонентом яких є пірофосфат ванадилу.

Для одержання продуктів окиснення алканів, які містять в своєму складі кисень (малеїновий, цитраконовий ангідриди, акролеїн тощо) використовуються каталізатори на основі пірофосфату ванадилу. Такі процеси, як відомо, селективно перебігають на базальній ванадильній поверхні [4]. Цей каталізатор є низькоефективним у реакції ОДЕ, хоча процес за його участю відбувається за досить низької температури [5, 6]. На нашу думку, бічна поверхня кристалів пірофосфату ванадилу в реакції ОДЕ більш активна, ніж базальна, оскільки містить ізольовані атоми ванадію і лише місткові атоми кисню, що буде запобігати подальшому перетворенню (окисненню) етилену.

## Експериментальна частина

Зразки синтезували з пентаоксиду ванадію і о-фосфорної кислоти з введенням промотора (вісмут або цирконій) у вигляді нітрату в середовищі бутанолу. Атомне співвідношення P/V дорівнювало 1,15, а співвідношення Me/V варіювали у межах 0,025-0,300 для Bi і 0,018-0,182 для Zr. Синтез проводили при перемішуванні (300 об/хв)

суспензії протягом 18 год. при 110-115°C. Потім розчинник випарювали і зразок висушували у вакуумі (0,010–0,012 МПа), поступово збільшуючи температуру до 270°C. Одержаний прекурсор активували впродовж 4 год. у реакційній суміші при 500°C.

Питому поверхню одержаних зразків визначали методом теплової десорбції аргону (Газохром). Фазовий склад зразків встановлено методом рентгено-фазового аналізу (РФА), а стан елементів на поверхні досліджено методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі ESCA-3. За стандарт взято енергія зв'язку C1s-електронів (284,8 еВ). Кислотні характеристики зразків визначали двома методами: за допомогою термопрограмованої десорбції амоніаку (хроматографічний варіант) та за перетворенням тестової речовини 2-метил-3-бутин-2-олу, що дозволяє за вмістом продуктів окремо визначити Льюїсівські та Бренстедівські кислотні центри.

Активність зразків у реакції окиснювального дегідрування етану вивчали в установці проточного типу з кварцовим реактором, внутрішній діаметр якого 16 мм. Масу каталізатора варіювали в межах 0,5-1,5 г (розмір частинок 0,25-0,42 мм), змішуючи його з різною кількістю кварцового піску (розмір частинок 0,59 мм) для підтримання постійного об'єму 3 см<sup>3</sup>. Реакцію проводили за атмосферного тиску при 400-500°C. Співвідношення реакційної суміші етан-кисень-гелій становило 10:5:85. Загальну швидкість потоку варіювали від 100 до 200 мл/хв. Визначення концентрацій реагентів та продуктів реакції проводили *in situ* з використанням газових хроматографів.

## Результати та їхнє обговорення

Методом РФА встановлено, що запропоновані умови синтезу дозволяють одержати фазу пірофосфату ванадилу, у якої максимальна інтенсивність рефлексів відповідає бічним площинам {023} і {032}. Введення Zr та Вi не змінює фазовий склад VPO-композиції. При введенні Вi спостерігається поява рефлексів, що відповідають фосфату Вi. Із збільшенням атомного співвідношення Вi/V у зразку інтенсивність рефлексів фосфату Вi зростає, а інтенсивність рефлексів пірофосфату знижується.

За результатами РФЕС, поверхнєве співвідношення Me(Vi,Zr)/V є близьким до об'ємного (вихідного). Це свідчить про рівномірний розподіл домішок у масі зразка. Введення домішок призводить до очікуваного збільшення вмісту фосфору (табл.) на поверхні каталізатора [5]. Цей факт можна пояснити проникненням домішок у міжшаровий простір і дифузією на поверхню надстехіометричного фосфору, при цьому спостерігається збільшення кількості адсорбованої основи - амоніаку. Частка сильнокислотних центрів (що визначалася як співвідношення кількості NH<sub>3</sub>, десорбованого в температурному інтервалі 300-600°C, до загальної кількості адсорбованого амоніаку) при введенні Zr зменшується, а у випадку Вi – збільшується.

Для окремого визначення льюїсівської та бренстедівської кислотності використано реакцію перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу. Дегідратація та утворення 3-метил-2-бутен-1-іну (Мбін) відбувається на центрах Льюїса, а утворення 3-метил-2-бутен-1-алу (Мбал) – на центрах Бренстеда [7]. Одержані результати свідчать, що при введенні домішок в першу чергу утворюються сильнокислотні центри Льюїса.

За даними РФЕС, введення домішок не впливає на енергію зв'язку 2р-електронів фосфору і 2р-електронів ванадію, причому ванадій перебуває в ступені окиснення +4.

При введенні добавок Вi і Zr і збільшенням їхньої кількості спостерігається зміна енергії зв'язку 1s-електронів кисню: якщо у вихідному зразку пірофосфату ванадилу вона складає 532,0 еВ, то при введенні Zr та збільшенні атомного співвідношення (Zr/V) з 0,018 до 0,146 - зменшується до 531,4 еВ. При введенні Вi та варіюванні атомного співвідношення (Вi/V) в межах 0,025-0,300 енергія зв'язку 1s-електрона кисню зменшується до 531,5 еВ.

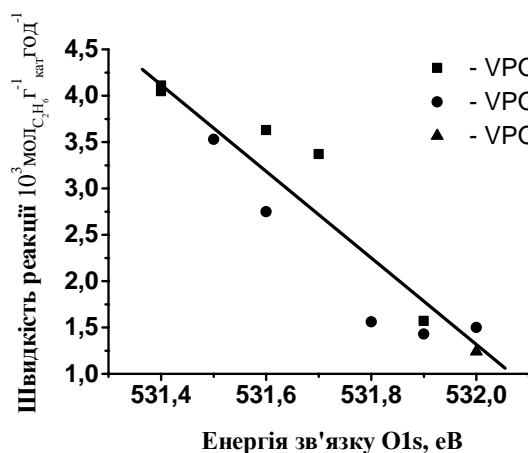
**Таблиця.** Фізико-хімічні характеристики синтезованих VPO-зразків

Зразок	Атомне співвідношення (Me/V)	$S_{\text{питт.}}$ , м <sup>2</sup> /г	Співвідношення атомів на поверхні		ТПД** (NH <sub>3</sub> )		Перетворення МБОН*, %	
			(Me/V)	(P/V)	A, мл/м <sup>2</sup>	C/A	Мбін	Мбал
VPO	0	12,2	0	1,45	0,16	0,44	91,9	8,1
VPO-Zr	0,018	14,9	0,019	1,46	0,18	0,37	80,4	19,6
VPO-Zr	0,036	19,2	0,040	1,67	0,23	0,33	73,9	26,3
VPO-Zr	0,109	20,2	0,122	1,86	0,23	0,33	68,9	26,3
VPO-Zr	0,146	24,0	0,154	1,92	0,26	0,32	61,9	31,4
VPO-Zr	0,182	18,2	0,216	1,99	0,24	0,29	57,7	34,3
VPO-Bi	0,025	13,4	0,018	1,48	0,18	0,43	88,0	12,0
VPO-Bi	0,050	14,2	0,061	1,56	0,19	0,47	91,4	8,6
VPO-Bi	0,100	16,1	0,110	1,62	0,20	0,48	90,2	9,8
VPO-Bi	0,200	16,6	0,208	1,72	0,22	0,50	96,7	3,3
VPO-Bi	0,300	17,0	0,321	1,83	0,20	0,47	89,1	10,6

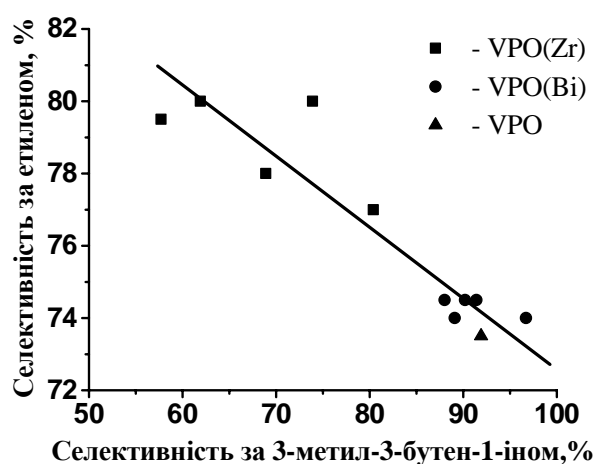
\*МБОН = 2-метил-3-бутин-2-ол; Мбін = 3-метил-3-бутин-1-ін;

Мбал = 3-метил-3-бутин-1-ал.

\*\*A - Загальна кількість адсорбованого NH<sub>3</sub>; C - частка NH<sub>3</sub>, що десорбується в температурному інтервалі 300-600°C



**Рис. 1.** Залежність активності каталізатора від енергії зв'язку 1s-електронів кисню.



**Рис. 2.** Залежність селективності за етиленом від вмісту льюїсівських кислотних центрів.

Селективність за етиленом зростає зі зменшенням енергії зв'язку 1s-електронів кисню (рис. 1). Зменшення енергії зв'язку 1s-електронів кисню, в свою чергу, пов'язане із зростанням ефективного негативного заряду на атомі кисню. Таким чином, активність каталізатора корелює з величиною ефективного заряду на атомі кисню.

Встановлено також залежність між селективністю утворення етилену і зміною льюїсовської кислотності каталізатора (яку визначали за утворенням Мбін з МБОН).

Селективність за етиленом зростає із зменшенням кількості кислотних центрів цього типу (рис. 2).

## Висновки

В результаті проведеного дослідження встановлено можливість синтезу VPO-каталізатора, активною фазою якого є пірофосфат ванадилу з поверхнею, що переважно орієнтована за бічними площинами. Введення домішок Ві та Zr підвищує як активність каталізатора в реакції ОДЕ за рахунок збільшення ефективного заряду на атомі кисню, так і селективність за рахунок зменшення кількості льюїсівських кислотних центрів каталізатора.

Одержані результати дозволяють запропонувати шляхи подальшого поліпшення показників каталізаторів. Для підвищення активності необхідно введення домішок, що є донорами електронів і які могли б підвищити ефективний негативний заряд на атомі кисню, наприклад, лужних та лужноземельних елементів. Для збільшення селективності за етиленом необхідне введення домішок, які знижують силу льюїсівських кислотних центрів, таких як Sb і Sn.

## Література

1. Dai H.X., Ng C.F., Au C.T. Hole-doped  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}\text{X}_\delta$  ( $\text{X}=\text{F},\text{Cl}$ ) and electron-doped  $\text{Nb}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}\text{X}_\delta$  halooxide catalysts for the selective oxidation of ethane to ethene // *J. Catal.* – 2001. – V. 197. – P.251-266.
2. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K.. Oxidative dehydrogenation of ethane on lithium promoted oxide catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. - V. 130. – P.1829-1834.
3. Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I. Kung H.H. Selective patterns in alkane oxidation over  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2\text{-MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  // *J. Catal.* – 1993. – V. 140, N 2. – P.226-242.
4. Ziolkowski J., Bordes E. Dynamic description of the oxidation of *n*-butane on various faces of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  in terms of the crystallochemical model of active sites // *J. Mol. Catal.* – 1993. – V. 84. - P.307-326.
5. Lopez Nieto J.M., Zazhigalov V.A., Solsona B., Bacherikova I.V. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-phosphorus oxide catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* - 2000. – V.130. – P.1853-1858.
6. Vedrine J.C. Partial oxidation reactions on phosphate-based catalysts // *Topics Catal.* – 2000. – V.11/12, N 1. – P.147-152.
7. Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M. Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 78, N 2. - P.213-225.