

Вплив лужноземельних промоторів на фізико-хімічні властивості Fe-Te-Mo-O_x-катализатора

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 74-43-00

В установці проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші вивчено вплив ступеня відновлення Fe-Te-Mo-O_x-катализатора, промотованого BaCl₂, ізобутиленом або бутеном-1, а також сумішшю ізобутилен + NH₃, на його каталітичні властивості в реакціях окиснення та окиснювального амонілізу. Встановлено, що NH₃ блокує центри глибокого окиснення олефіну та гальмує швидкість перетворення останнього. Промотор, введений до складу катализатора, блокує сильні кислотні центри та збільшує швидкість стадій відновлення і реокиснення катализатора.

Активність і селективність гетерогенних оксидних катализаторів парціального окиснення вуглеводнів та їх похідних, як відомо, залежить від рухливості поверхневого кисню та поверхневої кислотності катализатора.

Вперше зв'язок поверхневої кислотності катализаторів з їх активністю в реакції окиснення метанолу був відзначений у роботі [1]. З силою кислотних центрів корелюється також активність гетерогенних катализаторів кислотно-основних реакцій [2]. Цей зв'язок спостерігали і в інших роботах [3, 4]. Вважається, що кислотні центри поверхні беруть участь у процесі активації органічного реагенту шляхом утворення перехідного комплексу між останнім і кислотним центром поверхні катализатора. Як сама поверхня, так і поверхневі кислотні центри є неоднорідними, тому вони можуть хемосорбувати реагенти з різною міцністю утвореного зв'язку. В роботах [3, 4] показано, що на сильних кислотних центрах може відбуватися міцна незворотна хемосорбція органічних реагентів з утворенням продуктів розкладу молекул та їх повного окиснення. Отже, для підвищення селективності процесу парціального (неповного) окиснення потрібно заблокувати сильні кислотні центри або центри незворотної хемосорбції реагентів. У разі кислотних центрів кращим блокуючим агентом можуть бути лужні або лужноземельні елементи. Позитивні результати отримують у разі використання лужноземельних елементів, тому що лужні блокують і центри парціального окиснення [5].

У табл. 1 наведено селективність процесу та вихід метакрилонітрилу (МАН) на оптимальних Fe-Te-Mo-O_x-катализаторах, промотованих лужноземельними елементами. З табл. 1 видно, що промотори значно підвищують вихід МАН на поданий олефін в наслідок підвищення селективності за нітрилом. Максимальний вихід за наведених умов отримано на катализаторі, промотованому барієм у співвідношенні Ba/Mo = 0,1:0,5. Досліджуючи процес сумісного окиснювального амонілізу ізобутилену до МАН і окиснювального дегідрування бутену-1 до дивінілу, ми зупинились на промотованому барієм катализаторі.

Таблиця 1. Селективність (S) та вихід (B) метакрилонітрилу на різних за складом Fe-Te-Mo-O_x-катализаторах, промотованих лужноземельними катіонами (N – відношення Me/Mo, T = 643 K; V_{об} = 0,42 см³; реактор імпульсний, V_{ім} = 6,2 см³; V_n = 0,56 см³/с; склад реакційної суміші (мол. частка, %): iC₄H₈ – 2,0; O₂ – 5,0; NH₃ – 3,0 у гелії)

N	Промотор									
	Be		Mg		Ca		Sr		Ba	
	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %	S, %	B, %
0,01	75,5	74,1	49,0	33,5	84,1	83,1	58,1	57,4	58,2	54,8
0,02	76,1	75,2	47,3	39,8	74,0	73,8	67,9	67,1	85,2	83,5
0,05	81,2	80,1	61,2	60,2	64,4	63,6	67,4	66,5	89,5	88,8
0,10	82,7	81,5	54,9	54,3	81,9	81,3	86,5	85,6	91,8	91,5
0,50	86,0	85,3	74,9	70,7	72,6	78,3	82,6	81,9	90,8	90,0

Активність і селективність Fe-Te-Mo-O_x-катализатора у парціальному окисненні ізобутилену залежить від ступеня його відновлення. Найкращі результати за виходом метакролеїну (МА) одержують на незначно відновленому Fe-Te-Mo-O_x-катализаторі, фазовий склад якого залежить від вмісту олефіну в повітрі і формується за мол. часток останнього 2–5 % [4]. На рис. 1 наведено залежність каталітичних властивостей Fe-Te-Mo-O_x-катализатора, не промотованого Ba, від ступеня його відновлення ізобутиленом. Відновлення катализатора здійснювали подачею імпульсів об'ємом 5,5 см³ з концентрацією у мол. частках олефіну 2 %. В перших імпульсах (до п'яти включно) каталітичні властивості визначали після кожної подачі відновлюючої суміші (BC), а в подальшому через кожні 5 імпульсів. У кожному досліді розраховували:

- кількість продуктів реакції та швидкість їх утворення;
- кількість ізобутилену, поглинутого поверхнею, за різницею між поданим, перетвореним та проскоченим за межу з реактора;
- кількість вилученого з катализатора кисню (за продуктами окиснення);
- швидкість реокиснення катализатора під час подачі окиснювальної суміші (OC), що вводили після 20 імпульсів BC.

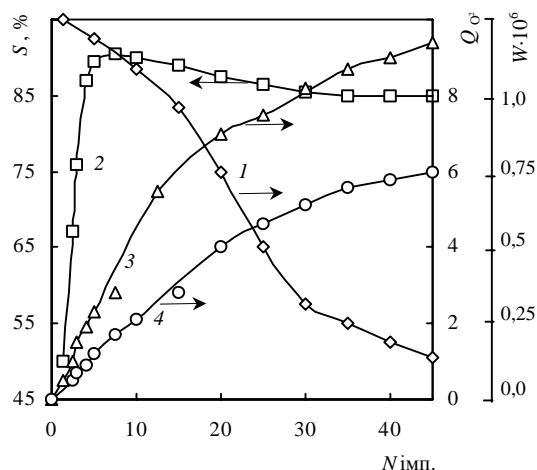


Рис. 1. Відновлення вихідного Fe-Te-Mo-O_x-каталізатора ізобутиленом та його реокиснення киснем в імпульсній установці ($V_{\text{імп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$;

$T = 653 \text{ К}$). Тут і на рис. 3: 1 – швидкість відновлення, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$); 2 – селективність за МА; 3, 4 – відповідно кількість (θ) вилученого (відновлення) та поглинутого (реокиснення) моношарів кисню, враховуючи, що на 1 м^2 поверхні знаходяться $0,238 \text{ см}^3$ кисню (за [6])

Ступінь відновлення визначали за кількістю утворених продуктів окиснення враховуючи, що каталізатор містить оксиди MoO_3 , Fe_2O_3 , TeO_2 та BaO у відповідності до співвідношення цих елементів у цьому зразку каталізатора. З одержаних результатів (рис. 1) видно, що з відновленням контакту активність каталізатора значно зменшується. Після подачі 45 імпульсів ВС конверсія ізобутилену знижувалась з 97 до 9 %, швидкість окиснення – з $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $0,16 \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), а селективність за МА в перших імпульсах зростає з 50 до 93 %, а потім стабілізувалась на рівні 83 %. Максимум селективності (93 %) спостерігався за ступеня відновлення каталізатора 4–5 %, що підтверджує висновок, зроблений у роботі [4]. Підвищення селективності під час перших імпульсів ВС пов'язане з десорбцією з поверхні каталізатора активних форм хемосорбованого кисню (O_2^- , O^-), який бере участь у повному окисненні олефіну.

Після імпульсивної подачі ВС у реактор імпульсно вводили ОС і визначали кількість незворотно хемосорбованого ізобутилену в розрахунку на одержаний CO_2 . Встановлено, що утворення CO_2 припинилось після подачі 5 імпульсів ОС. У разі маси каталізатора 0,5 г і його вихідної питомої поверхні $5,23 \text{ м}^2/\text{г}$ кількість CO_2 становила $0,18 \text{ см}^3$ (у перерахунку на ізобутилен – $0,045 \text{ см}^3$), а з урахуванням величини питомої хемосорбції ізобутилену – $0,096 \text{ см}^3/\text{м}$ у разі щільної упаковки молекул останнього [6], кількість незворотно хемосорбованого олефіну досягала 18 % від мономеру.

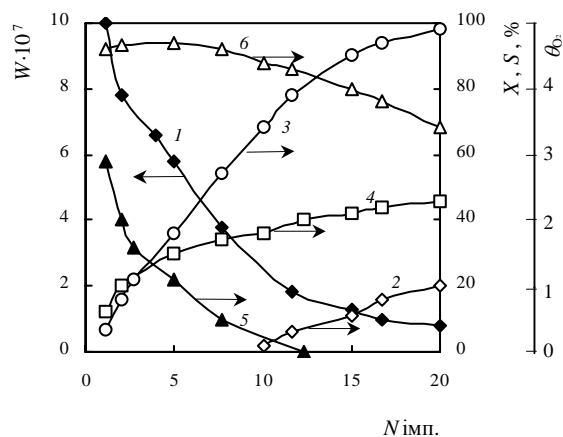
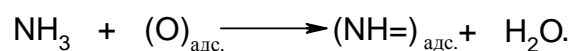


Рис. 2. Відновлення сумішшю ізобутилен + NH_3 (1:1) та реокиснення киснем Fe-Te-Mo-O_x-каталізатора в імпульсній установці ($V_{\text{імп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$): 1 – швидкість відновлення, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$); 2 – селективність за МА; 3, 4 – відповідно кількість вилученого (ВС) та поглинутого (ОС) поверхню моношарів кисню (θ); 5 – конверсія NH_3 до N_2 ; 6 – селективність за МА

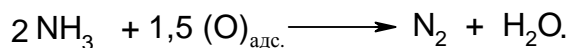
Відновлення непротонованого барієм Fe-Te-Mo-O_x-каталізатора ВС, що містить NH_3 (ізобутилен: $\text{NH}_3 = 1:1$), наведено на рис. 2. У цьому разі в перших імпульсах ВС МАН не утворювався. Основним продуктом реакції є МА, селективність за ним становила 93 %, утворювалось багато N_2 , вихід CO і CO_2 був незначним.

Відновлення цього каталізатора ВС, яка не містить NH_3 , показало (рис. 1), що в перших імпульсах ВС селективність за МА досягла 50 % з утворенням великої кількості продуктів повного окиснення. У наступних імпульсах селективність за МА поступово зростала і після 20 імпульсів становила 87 %.

Отже, дослідженнями встановлено, що NH_3 у складі ВС значно гальмує реакції утворення продуктів глибокого окиснення. Очевидно, аміак блокує сильні кислотні центри та зв'язує активні форми кисню, які знаходяться в адсорбованому стані на поверхні каталізатора:



З аналізу продуктів реакції видно, що на початкових стадіях процесу NH_3 може окиснюватися аж до азоту:



Згідно з результатами аналізу реакційної суміші в першому імпульсі ВС отримано $0,147 \text{ см}^3 \text{ N}_2$. За стехіометрією реакції на його утворення пішло $0,147 \cdot 2 = 0,294 \text{ см}^3 \text{ NH}_3$. Враховуючи об'єм поданого NH_3 у першому імпульсі ВС, 60 % NH_3 прореагувало з утворенням N_2 . У наступних імпульсах ВС (рис. 2) вихід N_2 знижувався і у 12-му імпульсі знайдено лише його сліди. Утворення МАН почалось лише з 10-го імпульсу, тобто тоді, коли NH_3 вже практично не окиснювався.

У зв'язку з тим що зі збільшенням ступеня відновлення поверхневого шару каталізатора селективність процесу за МА (рис.1) зростає, можна припустити, що в реакції утворення продукту парціального окиснення бере участь кисень кристалічної ґратки поверхні, а через те що з відновленням глибинних шарів контакту активність значно знижується, можна вважати, що заповнення вакансій у поверхневому шарі шляхом дифузії кисню кристалічної ґратки відбувається з меншою швидкістю порівняно зі швидкістю реакції окиснення. Очевидно, їх заповнення в стаціонарному режимі відбувається за рахунок кисню газової фази.

З аналізу результатів одержаних під час відновлення ізобутиленом (K_0') та сумішшю ізобутилену з NH_3 (K_0) непромотованого Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора видно (табл. 2), що на початкових стадіях процесу NH_3 значно гальмує реакцію окиснення. Так, у першому випадку в 1-му імпульсі ВС прореагувало $0,6 \text{ см}^3$ ізобутилену, в другому – $0,26 \text{ см}^3$. Оскільки швидкості перетворення ізобутилену за цих умов не є однаковими, то кількості вилученого кисню після 20 імпульсів різні. У першому випадку вилучено $5,5 \text{ см}^3 O_2$ (табл. 2) (4,8 моношарів), а у другому – лише $2,8 \text{ см}^3$. З погляду на значне сповільнення швидкості окиснення ізобутилену зі збільшенням ступеня відновлення каталізатора у 20-му імпульсі швидкості на K_0 та K_0' практично зрівнюються.

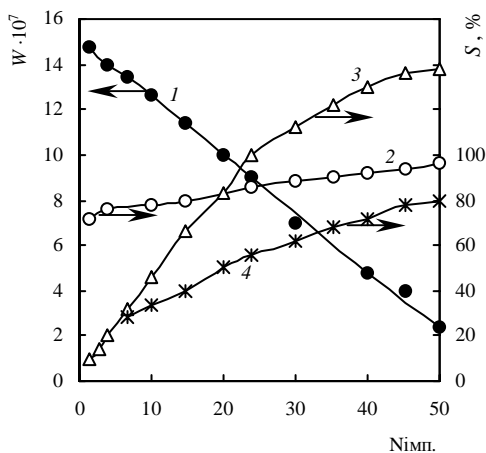


Рис. 3. Відновлення Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba/Mo = 0,2$) сумішшю та $C_4H_8 + NH_3$ (1:1), в імпульсній установці ($V_{имп} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/с$; $\Sigma S_{кат} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

Результати відновлення Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$, оптимальною за виходом МАН (співвідношення $Ba:Mo = 0,2$) сумішшю ізобутилен : NH_3 (1:1), подано на рис. 3. Видно, що у цьому разі швидкість перетворення ізобутилену в перших імпульсах ВС зростає, а згодом постійно знижувалась від імпульсу до імпульсу. Можна передбачити, що внаслідок часткового відновлення з першими імпуль-

сами ВС каталізатор набуває найактивнішого складу поверхневого шару реакції. З подальшим збільшенням ступеня відновлення його активність значно знижувалась, що, зазначено у роботі [4]. Селективність за МАН у цьому разі зросла від 65 до 96 % під час переходу від 1-го до 50-го імпульсу. Різкого збільшення селективності в перших імпульсах, як це мало місце на непромотованому каталізаторі у разі його відновлення ізобутиленом (рис. 1) або відсутності МАН у перших імпульсах ВС, якщо відновлення здійснювали сумішшю ізобутилен + NH_3 , не спостерігалось. Ці розбіжності можна пояснити тим, що промотор блокує сильні кислотні центри поверхні, на яких утворюються продукти глибокого окиснення олефіну (рис. 1) або NH_3 (рис. 2).

У разі реокиснення відновленого каталізатора киснем ОС ступінь реокиснення Q_{O_2} є меншим за ступінь відновлення. Можна припустити, що ця стадія реокиснення буде лімітуючою в процесі, як це спостерігалось у роботі [4]. Якщо порівняти стадії реокиснення на вихідному Fe-Te-Mo- O_x -каталізаторі (рис. 2) та промотованому $BaCl_2$ зразку (рис. 3), то на першому з них за 20 імпульсів ОС поглинуть 2,3 моношари кисню, а на другому – 5 моношарів. У стадії відновлення за такий саме час на першому каталізаторі (рис. 2) прореагувало 5 моношарів O_2 , на другому – 8 (рис. 3). Отже, промотор значно прискорює стадії відновлення і реокиснення каталізатора.

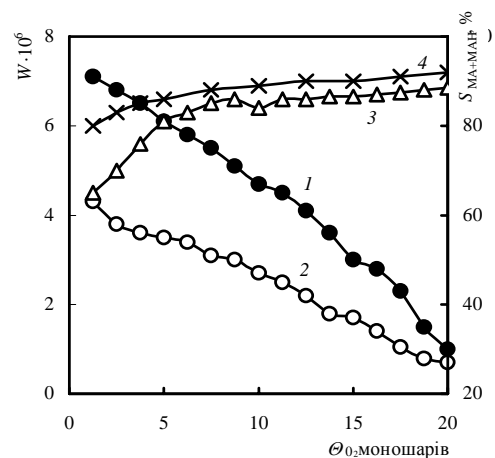


Рис. 4. Залежність каталітичних властивостей Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba/Mo = 0,2$), від ступеня його відновлення ізобутаном (1 і 3) та сумішшю $iC_4H_8 + NH_3$ (1:1) (2 і 4): 1, 2 – швидкість перетворення ізобутану; 3 – селективність за МА; 4 – селективність за МАН в імпульсній установці ($V_{имп} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/с$; $\Sigma S_{кат} = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

На рис. 4 наведено залежність каталітичних властивостей оптимального Fe-Te-Mo- O_x -каталізатора, промотованого $BaCl_2$ ($Ba:Mo = 0,2$), від ступеня його відновлення чистим ізобутиленом і сумішшю ізобутилену з NH_3 ($iC_4H_8:NH_3 = 1:1$). У цих дослідях постійними підтримували умови реакції і концентрацію ізобутилену в ВС, тобто NH_3 замінювали на відповідний об'єм

гелію у разі відновлення ізобутиленом. З одержаних результатів видно (рис. 4), що аміак блокує не лише центри глибокого окиснення, про що свідчить збільшення селективності за продуктами парціального окиснення (МА або МАН), але й центри селективного перетворення олефіну. За однакового ступеня відновлення каталізатора швидкість перетворення ізобутилену за наявності NH_3 приблизно у 2 рази менша, ніж без останнього. У разі вищого ступеня відновлення ця різниця дещо зменшувалась. Селективність за МА або МАН зростала зі збільшенням ступеня відновлення, особливо це помітно на початкових стадіях процесу.

У табл. 2 наведено результати відновлення та реокиснення непротованого та протованого $\text{BaCl}_2\text{-Fe-Te-Mo-O}_x$ -каталізатора. У 1-му імпульсі ВС на непротованому каталізаторі МАН не утворювалась, у 20-му імпульсі селективність за МАН була також невисокою (мол. часток 30 %). У 1-му імпульсі ВС об'єм прореагованого ізобутилену та швидкість його перетворення під час відновлення цього каталізатора чистим ізобутиленом більші, ніж під час відновлення сумішшю $\text{iC}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$, вищою є також швидкість перетворення кисню, якщо NH_3 не подається в зону реакції.

На протованому BaCl_2 каталізаторі (K_3) МАН утворювався, починаючи з 1-го імпульсу ВС з селективністю 70 % (рис. 3), яка поступово зростала і у 20-му імпульсі досягала 80 %, а у 50-му – 94 %. Швидкість утворення МАН під час перетворення ізобутилену на цьому каталізаторі як у 1-му, так і у 20-му імпульсі була більшою, ніж на K_1 та K_2 (табл. 2). Більшою була також і швидкість перетворення кисню як під час відновлення, так і реокиснення каталізатора. Особливо висока різниця в стадіях реокиснення каталізатора спостерігалась у 20-му імпульсі у разі відновлення каталізаторів сумішшю $\text{iC}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$. Отже, можна зробити висновок, що промотор значно збільшує швидкість стадії реокиснення каталізатора, яка згідно з одержаними результатами (табл. 2) є лімітуючою – швидкість стадії реокиснення на всіх досліджених каталізаторах є меншою порівняно зі стадією відновлення.

На рис. 5 наведено результати, одержані під час відновлення і реокиснення непротованого Fe-Te-Mo-O_x -каталізатора бутеном-1. У зв'язку з низькою швидкістю процесу за температури 653 К дослідження проводили за вищої температури – 673 К. Видно, що в перших (1–3) імпульсах ВС швидкість перетворення олефіну дещо зростала від $3 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$), а потім поступово зменшувалась: у 20-му імпульсі $W = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$). При цьому зростала і селективність за бутадіеном-1,3. Збільшення швидкості у перших імпульсах ВС можна пояснити формуванням оптимального за фазовим складом поверхневого шару каталізатора. Для порівняти швидкості відновлення цього каталізатора ізобутиленом (рис. 1) та бутеном-1 (рис. 5) можна зробити висновок, що порівняно з ізобутиленом бутеном-1 має значно нижчі відновлюючі властивості.

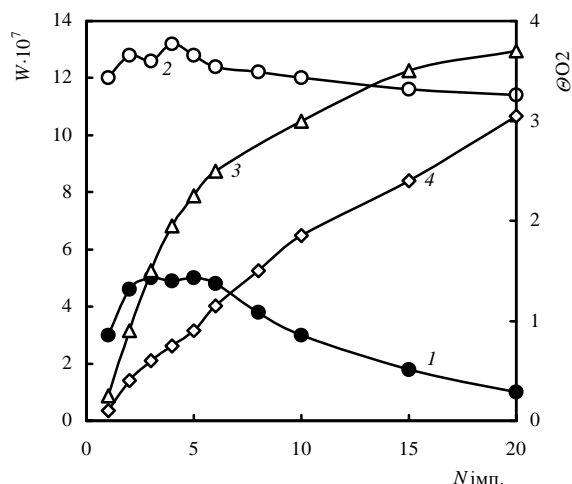


Рис. 5. Відновлення Fe-Te-Mo-O_x -каталізатора бутеном-1 та реокиснення киснем при 673 K в імпульсній установці ($V_{\text{імп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{c}$; $\Sigma S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$): 1 – швидкість перетворення бутену; 2 – селективність за бутадіеном-1,3; 3,4 – кількість (θ) моношарів відповідно вилученого кисню при подачі ВС і поглинутого кисню при подачі ОС поверхню каталізатора

Під час відновлення бутеном-1 та ізобутиленом максимальна швидкість відновлення становила $5 \cdot 10^{-7}$ і $12,5 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) відповідно. У першому разі після 20 імпульсів ВС вилучено 3,5 (рис. 5), у другому – після такої самої кількості імпульсів – 7 моношарів O_2 . Повільніше відбувалося і реокиснення каталізатора, відновленого бутеном-1, що, на нашу думку, можна пояснити меншим ступенем відновлення каталізатора.

Отже, проведені дослідження показали, що наявність у реакційній суміші NH_3 значно гальмує взаємодію олефіну з поверхневим киснем каталізатора. На непротованому BaCl_2 каталізаторі утворення МАН починається лише після повного вилучення з поверхні контакту найактивнішого кисню, що окиснює NH_3 до атомарного азоту, а на протованому, очевидно, відповідні центри заблоковані промотором, і МАН утворюється, починаючи з 1-го імпульсу ВС. Крім того, наявний в каталізаторі промотор збільшує швидкість реокиснення каталізатора – лімітуючої стадії процесу, тобто рухливість кисню як поверхневих, так і глибинних шарів каталізатора сприяє перебігу реакції.

Література

1. Перциконе Н., Либерти Дж., Орсини Л., *Основы предвидения каталитического действия*, Москва, Наука, 1970, Т.1, 244–251.
2. Боресков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, **11**, вып.1, 5–15.
3. Ai Mamori, *Shoxybai Catal.*, 1976, **18**, (12), 17–26.
4. Жизневский В.М., Дис. . . . д-ра хим. наук. Москва, 1982.
5. Двончова Э., Дис. . . . канд. хим. наук, Львов, 1988.
6. Mc.Clennon A.L., Hornsberger H.P., *J. Colloid and Interface .Sci*, 1967, **23**, 577–599.

Надійшла до редакції 25 квітня 2002 р.

Влияние щелочноземельных промоторов на физико-химические свойства Fe-Te-Mo-O_x-катализатора

В.М. Жизневский., В.В. Гуменецкий

*Национальный университет "Львівська політехніка"
Украина, 79013 Львов, ул. Степана Бандеры, 12; факс: (0322) 74-43-00*

На установке проточного типа с импульсной подачей реакционной смеси изучено влияние степени восстановления Fe-Te-Mo O_x-катализатора, промотированного BaCl₂ изобутиленом или бутеном-1, а также смесью изобутилен+NH₃, на его каталитические свойства в реакциях окисления и окислительно-аммонолиза. Установлено, что NH₃ блокирует центры глубокого окисления олефина и снижает скорость превращения последнего. Промотор, введенный в состав катализатора, блокирует сильные кислотные центры и увеличивает скорость стадий восстановления и реокисления катализатора.

The effect of alkaline-earth promoters on physical and chemical properties of the Fe-Te-Mo-O_x-catalyst

V.M. Gyznevskij, V.V. Humenetskiy

*National University "Lvivska Polytechnika",
12, Bandera Str., Lviv, 79013 Ukraine, Fax: (0322) 74-43-00*

The effect of the reduction degree of Fe-Te-Mo-O_x-catalyst promoted by BaCl₂, by isobutene or butene-1 and also by isobutene+NH₃ mixture on its catalytic properties in the oxidation reactions and oxidative ammonolysis has been analysed in the flow reactor with impulsive feed of reaction mixture. It has been stated that NH₃ blocks the olefin centres of deep oxidation and hinders the olefin conversion rate. The promotor injected in the catalyst blocks the strong acid centres and increases the rate of reduction and reoxidation stages of the catalyst.

Таблиця 2. Відновлення ізобутиленом і реокиснення киснем Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидних каталізаторів в імпульсній установці
($V_{\text{имп}} = 1 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\Sigma S = 5 \text{ м}^2$; $T = 653 \text{ К}$)

Каталізатор	$S_n, \text{М}^2/\text{Г}$	1-й імпульс										20-й імпульс									
		$V_{\text{ман}}$	$V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$	$VO_2\text{BC}$	$VO_2\text{BC}$	$S_{\text{ман}}, \%$	W_1	W_2	W_3	W_4	$V_{\text{ман}}$	$V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$	$VO_2\text{BC}$	$VO_2\text{BC}$	$S_{\text{ман}}, \%$	W_1	W_2	W_3	W_4		
K ₁	25	–	0,20	0,25	0,16	0	0	1,00	1,25	0,8	0,01	0,02	0,03	0,02	30	0,05	0,10	1,15	0,1		
K ₂	25	–	0,25	0,30	0,18	0	0	1,25	1,50	0,9	–	0,15	0,20	0,06	–	–	0,75	1,00	0,3		
K ₃	20	0,2	0,30	0,45	0,25	70	1,0	1,45	2,00	1,0	0,17	0,19	0,25	0,10	94	0,86	0,96	1,25	0,5		

Примітка: ΣS – загальна поверхня каталізатора; $V_{\text{ман}}$, $V_{i\text{C}_4\text{H}_8}$, VO_2 , VO_2 – відповідно об'єм утвореного МАН, прореагованого $i\text{C}_4\text{H}_8$, кисню, вилученого з ґратки каталізатора відновлюючою сумішшю, та кисню, поглинутого контактом під час його реокиснення; K₁ і K₂ – непромотовані каталізатори, відновлені сумішшю $i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$ (1:1) (K₁) та чистим ізобутиленом (K₂). K₃ – каталізатор, промотований BaCl₂ (Ba/Mo = 0,2) та відновлений сумішшю $i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NH}_3$ (1:1). W_1 , W_2 , W_3 , W_4 – відповідно швидкості ($W \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)) утворення МАН, перетворення ізобутилену і кисню в імпульсі BC та перетворення кисню в імпульсі OC.