

УДК 544.478

## НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ $Mg : V$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ

© 2017 г. Е. Д. Сущенко, Т. С. Харламова\*, Т. И. Изаак, О. В. Водянкина  
ФГАОУ ВО Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия

\*E-mail: kharlamova83@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2017 г.

С использованием комплекса взаимно дополняющих друг друга методов (РФА, КР-спектроскопия, УФ-вид-спектроскопия, ЭСДО и ТПВ- $H_2$ ) исследованы физико-химические свойства нанесенных катализаторов  $V_2O_5/Al_2O_3$  и  $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$  ( $Mg : V = 1 : 1, 2 : 1$  и  $3 : 2$ ), полученных последовательной пропиткой носителя растворами предшественников ванадия и магния. Изучено влияние образования поверхностных ванадатов магния различного состава и строения на каталитические свойства нанесенных ванадийоксидных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана. Введение в исследуемые образцы магния и увеличение его содержания, сопровождающееся изменением строения поверхностных ванадийоксидных фаз с переходом от полимерных структур  $VO_6/VO_5$  к поверхностным метаванадатным структурам, метаванадату магния и далее к диванадату магния, существенно влияет на их каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен.

*Ключевые слова:* окислительное дегидрирование, нанесенные ванадийоксидные катализаторы, модифицирование оксидом магния, поверхностные ванадаты магния

**DOI:** 10.7868/S0453881117050239

### ВВЕДЕНИЕ

Окислительное дегидрирование (ОДГ) насыщенных углеводородов – перспективный способ получения олефинов [1, 2]. Достигнуты значительные успехи в создании катализаторов и реакторов для ОДГ различных углеводородов [1, 3–8]. Наряду с молибденоксидными и хромоксидными системами наиболее пригодными для ОДГ пропана и других углеводородов считаются ванадийоксидные катализаторы [1, 3, 7, 8]. Однако основной проблемой для промышленной реализации процесса остается их низкая селективность, обусловленная высокой реакционной способностью образующихся алкенов. Это в особенности касается дегидрирования пропана [7].

Большинство исследователей полагает, что активными центрами ванадийоксидных катализаторов в реакциях ОДГ углеводородов являются ионы ванадия, входящие в состав полимерных и/или мономерных поверхностных структур  $V_xO_y$  либо кристаллических ванадатов [1, 7, 5, 9–11]. При этом степень полимеризации таких структур не влияет на их каталитическую активность, обусловленную наличием кислорода в ванадийной группе  $V=O$  [7, 9, 10]. В то же время активность

нанесенных ванадийоксидных катализаторов в значительной мере зависит от природы оксидного носителя и увеличивается в ряду носителей  $ZrO_2 > TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2$  [1, 7]. Полагают, что катионы оксидного носителя выступают в качестве лигандов во второй координационной сфере ванадия, изменяя окислительно-восстановительный потенциал структур  $V_xO_y$  [7].

Авторы большинства работ считают, что селективность превращения насыщенных углеводородов в ненасыщенные определяется степенью полимеризации структур  $V_xO_y$ . Однако единого мнения о том, какие именно структуры – мономерные, олигомерные или полимерные – более селективны в реакциях ОДГ углеводородов, в настоящее время не существует [7, 12, 13]. В преобладающем числе кинетических исследований полагается, что продукты полного окисления получают при ОДГ пропана по последовательному механизму в результате окисления образовавшегося более реакционноспособного олефина, тогда как вклад параллельного прямого окисления пропана до  $CO_x$  и  $H_2O$  незначителен [7]. В связи с этим влияние носителя на окислительно-восстановительный потенциал поверхностных вана-

дийоксидных фаз сказывается не только на их реакционной способности в отношении активации молекулы алкана, но и на протекании последующих реакций глубокого окисления олефина. В литературе обсуждается также возможность окисления образующегося олефина с участием центров поверхности носителя [1, 7].

С целью повышения селективности ОДГ были испытаны различные промотирующие добавки, взаимодействующие либо преимущественно с носителем и не влияющие на молекулярную структуру поверхностных ванадийоксидных фаз, либо, наоборот, с поверхностными ванадийоксидными центрами, изменяя их молекулярную структуру [14–18]. Одним из перспективных способов регулирования свойств ванадийоксидных катализаторов считается формирование на поверхности носителей бинарных дисперсных фаз, содержащих связи  $V-O-Cr$ ,  $V-O-Mo$ ,  $V-O-Ti$  или  $V-O-Mg$  [1, 19–21]. Образование дисперсной фазы со связями  $V-O-Mg$  (т.е. слоев поверхностного  $V-O-Mg$ -соединения или дисперсной фазы ортованадата магния  $Mg_3V_2O_8$ ) наблюдалось на нанесенных катализаторах  $V_2O_5/MgO$ , которые признаны одной из наиболее эффективных систем для ОДГ различных углеводородов (пропана, этилбензола, *n*-бутана) [22, 23]. Исследование модельных образцов массивных ванадатов магния разного состава ( $Mg_3V_2O_8$ ,  $MgV_2O_6$ ,  $Mg_2V_2O_7$ ), отличающихся координацией ванадия, степенью конденсации и искаженности кислород-ванадиевых полиэдров, показало, что каталитические свойства ванадатов магния зависят от их состава и структуры, а также от реакционной способности углеводорода [24–27]. Это создает предпосылки для поиска более эффективных катализаторов ОДГ на основе  $V-O-Mg$ -структур или дисперсных ванадатов магния, нанесенных на поверхность различных носителей ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ).

В ряде работ в качестве носителей для нанесенных магнийванадийоксидных катализаторов использовали  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  [28–31], однако систематических исследований, в которых рассматривалось бы формирование на поверхности носителей дисперсных ванадатов магния и их каталитические свойства в реакциях ОДГ углеводородов, не проводилось. Изучали, главным образом, зависимость каталитических свойств образцов от их кислотно-основных характеристик, но образование ванадатов магния как фактора, определяющего эти свойства, не учитывалось. В работе [30] было отмечено, что заметное влияние на кислотность поверхности катализаторов и их поведение в реакции ОДГ пропана оказывает способ приготовления, однако причины этого не обсуждались.

Ранее нами были детально исследованы особенности формирования фазы ванадата магния

на поверхности  $Al_2O_3$  на примере катализаторов с мольным соотношением  $Mg : V = 1 : 2$  [32]. Было показано, что формирование фазы ванадата магния на поверхности носителя определяется условиями приготовления образцов и может быть осложнено конкурентной сорбцией из раствора на поверхности  $Al_2O_3$  предшественников  $Mg$  и  $V$ , образованием в растворе поливанадатных ионов и т.д. Преимущественное образование фазы метаванадата магния наблюдалось в условиях последовательной пропитки носителя сначала раствором предшественника ванадия с формированием на поверхности полиядерных структур  $V_xO_y$ , а затем раствором предшественника магния. При этом наличие поверхностного метаванадата магния заметно увеличивало селективность ОДГ пропана в пропилен.

Целью настоящей работы было изучение влияния поверхностных фаз ванадатов магния различного состава и строения в нанесенных катализаторах  $MgO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  на их каталитические свойства в реакции ОДГ пропана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление образцов*

Однокомпонентный образец  $VO_x/Al_2O_3$ , обозначаемый далее как **VAI** (табл. 1), готовили методом пропитки по влагоемкости с использованием в качестве предшественника  $V_2O_5$  горячего ( $\sim 80^\circ C$ ) водного раствора  $NH_4VO_3$  (“Acros Organics”, 99.0%), а в качестве носителя –  $Al_2O_3$  ( $S_{уд} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [32]. Полученный образец сушили при  $120^\circ C$ , а затем прокаливали при  $500^\circ C$ . Номинальное содержание активного компонента на поверхности носителя соответствовало 12 мас. %  $V_2O_5$ .

Двухкомпонентные образцы  $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$  с мольным соотношением  $Mg : V = 1 : 2$ ;  $1 : 1$  и  $3 : 2$  (далее **VMgAl-1**, **VMgAl-2** и **VMgAl-3**, соответственно) были приготовлены посредством последующей пропитки  $VO_x/Al_2O_3$  по влагоемкости водными растворами  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (“БЕК-ТОН”, 99.0%) в качестве предшественника  $MgO$ . Эти образцы также сушили при  $120^\circ C$ , а затем прокаливали при  $500^\circ C$ .

Эталонные образцы массивных ванадатов магния  $MgV_2O_6$ ,  $Mg_2V_2O_7$  и  $Mg_3V_2O_8$  получали цитратным методом при мольном соотношении лимонная кислота : металл в растворах  $1 : 1$ . Полученный гель сушили при  $100^\circ C$  в течение 24 ч, после чего образовавшийся ксерогель 4 ч прокаливали при  $550^\circ C$ .

### *Изучение физико-химических свойств образцов*

Приготовленные образцы были исследованы комплексом методов, включая рентгенофазовый

**Таблица 1.** Химический состав, текстурные характеристики и фазовый состав поверхности исследованных образцов по данным РФА, ЭСДО и КР-спектроскопии

Образец	Mg : V	Содержание*, мас. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{уд}$ , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав поверхности
		MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
VAl	0 : 1	—/—	12.0/12.1	144	0.19	VO <sub>6</sub> /VO <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (сл.)
VMgAl-1	1 : 2	2.6/2.6	11.7/12.0	113	0.15	Метаванадатные структуры V—O—Mg, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (сл.)
VMgAl-2	1 : 1	5.0/4.6	11.4/11.8	116	0.14	Mg <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (сл.)
VMgAl-3	3 : 2	7.3/6.6	11.1/11.0	110	0.12	Mg <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (сл.)

\* Левая цифра — номинально, правая — по данным АЭС. Прочерки означают, что MgO в образцах отсутствует.

анализ (РФА), химический анализ, низкотемпературную адсорбцию азота, УФ-видимую электронную спектроскопию диффузного отражения (ЭСДО), спектроскопию комбинационного рассеивания (КР) и температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>).

РФА проводили на дифрактометре “MiniFlex 600” (“Rigaku”, Япония) с CuK $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Рентгенограммы анализировали, используя базу данных PCPDFWIN и программу PowderCell 2.4.

Химический состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на АЭС-спектрометре с микроволновой плазмой “Agilent 4100” (“Agilent”, США).

Адсорбционные исследования выполняли на приборе “TryStarII 3020” (“Micromeritics”, США). Предварительно образцы дегазировали при 200°C в вакууме (10<sup>-2</sup> Торр) в течение 2 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) рассчитывали на основании адсорбционных данных по многоточечному методу БЭТ, удельный объем пор ( $V_{пор}$ ) — по методу ВЖН, используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции—десорбции.

Для изучения образцов методом КР-спектроскопии пользовались конфокальным микроскопом комбинационного рассеяния Raman (“Renishaw”, Великобритания) с длиной волны 785 нм. Исследования методом ЭСДО проводили на спектрометре “Evolution 600” (“ThermoScientific”, США), применяя в качестве стандарта BaSO<sub>4</sub>. С целью дегидратации образцов их выдерживали при 200°C в течение 2 ч на воздухе, а затем в течение 15 мин в вакууме.

Спектры ЭСДО и КР анализировали с использованием программы OMNIC (“Thermo Nicolet Corporation”, США). Спектры отражения преобразовывали в спектры поглощения с помощью функции Кубелки—Мунка. Энергетический край поглощения рассчитывали по уравнению Дэвиса—Мотта.

Для проведения ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов применяли хемосорбционный анализатор “ChemiSorb 2750” (“Micromeritics”, США) с детектором по теплопроводности. Перед началом исследования каждый образец обрабатывали в потоке воздуха при 500°C в течение 30 мин. Восстановление осуществляли со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке смеси 10 об. % Н<sub>2</sub> с аргонном. Образующуюся в ходе восстановления воду вымораживали в ловушке со смесью изопропилового спирта и жидкого азота.

#### Исследование каталитических свойств образцов

Каталитические свойства образцов изучали в реакции окислительного дегидрирования пропана в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при 500°C и атмосферном давлении. Анализ продуктов до и после реактора осуществляли в режиме *on-line* на хроматографе “Кристалл 5000.2” (“Хроматэк”, Россия). Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм, в которой имелся коаксиально расположенный карман для термопары с внешним диаметром 4 мм. В реактор загружали от 0.01 до 0.2 г образца (фракция 0.25–0.5 мм, удельный объем 1.2–1.4 см<sup>3</sup>/г), разбавленного 1 см<sup>3</sup> кварцевой крошки (фракция 0.5–1.0 мм). Предварительно катализатор нагревали в потоке воздуха при 500°C в течение 30 мин. Реакционная смесь содержала 5 об. % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и 5 об. % O<sub>2</sub> (остальное азот). Условное время контакта изменяли, варьируя объем катализатора и/или объемную скорость реакционной смеси (от 6 до 14 л/ч). Температуру в реакторе контролировали термопарой, размещенной в центре слоя катализатора.

Конверсию пропана  $x_{C_3H_8}$  и кислорода  $x_{O_2}$ , а также селективности  $S_i$  образования CO, CO<sub>2</sub>, и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> рассчитывали в процентах по формулам:

$$x_{C_3H_8} = \frac{3C_{C_3H_8} + 2C_{C_2H_4} + 2C_{C_2H_6} + C_{CO_2} + C_{CO}}{3C_{C_3H_8} + 3C_{C_3H_6} + 2C_{C_2H_4} + 2C_{C_2H_6} + C_{CO_2} + C_{CO}} \times 100,$$

$$x_{O_2} = \frac{(C_{O_2}^0 - C_{O_2})v_{\text{ВЫХ}}}{C_{O_2}^0 v_{\text{ИСХ}}} \times 100,$$

$$S_i = \frac{nC_i}{3C_{C_3H_8} + 2C_{C_2H_4} + 2C_{C_2H_6} + C_{CO_2} + C_{CO}} \times 100,$$

$$B = \frac{3C_{C_3H_8} + 3C_{C_3H_6} + 2C_{C_2H_4} + 2C_{C_2H_6} + C_{CO_2} + C_{CO}}{3C_{C_3H_8}^0} \frac{v_{\text{ВЫХ}}}{v_{\text{ИСХ}}} \times 100.$$

Ввиду сильного разбавления реагентов инертным газом и незначительной конверсии пропана изменением скорости потока в ходе реакции при расчетах конверсии кислорода и баланса пренебрегали ( $v_{\text{ИСХ}} = v_{\text{ВЫХ}}$ ).

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -ого компонента на выходе из реактора (об. %),  $C_i^0$  – концентрация  $i$ -ого компонента на входе в реактор (об. %),  $n$  – количество атомов углерода в молекуле,  $i$  – компоненты C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub> или CO,  $v_{\text{ИСХ}}$  и  $v_{\text{ВЫХ}}$  – объемные скорости потока до и после реактора соответственно (л/ч).

Баланс по углероду определяли по формуле:

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и текстурные характеристики приготовленных образцов представлены в табл. 1. Согласно результатам химического анализа, реальное содержание ванадия во всех образцах, а также магния в образце VMgAl-1 хорошо совпадает с номинальным значением. В катализаторах VMgAl-2 и VMgAl-1 реальное содержание магния немного ниже номинального (на 8–9 отн. %).

При нанесении оксида ванадия на поверхность носителя и последующем модифицировании удельная поверхность и удельный объем пор полученных образцов несколько уменьшаются. Однако в рамках модели хаотически расположенных сфер эти изменения соответствуют равномерному распределению наносимых компонентов на поверхности носителя (подробный анализ для краткости не приводится) [32].

Представленные на рис. 1 рентгенограммы всех образцов характеризуются присутствием широких рефлексов фаз носителя –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгенограмме однокомпонентного образца VAl на фоне рефлексов фаз носителя различимы слабые рефлексы от орторомбического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $2\theta = 20.28^\circ$  и  $26.15^\circ$ ). В спектрах модифицированных магнием образцов интенсивность этих рефлексов несколько ниже. Анализ результатов РФА показал, что содержание фазы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, средний размер кристаллитов которой составляет 40–45 нм, во всех образцах не превышает 2 мас. %. Это косвенно свидетельствует о том, что ванадий присутствует в них преимущественно в виде высокодисперсных ванадийоксидных фаз. Наличие следов микрокристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обусловлено частичной кристаллизацией NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> в порах носителя в ходе пропитки, что объясняется его низкой растворимостью в воде и последующим разложением до оксида ванадия [32]. Наблюдаемое снижение интенсивности рефлексов указывает на взаимодействие между наносимыми компонен-

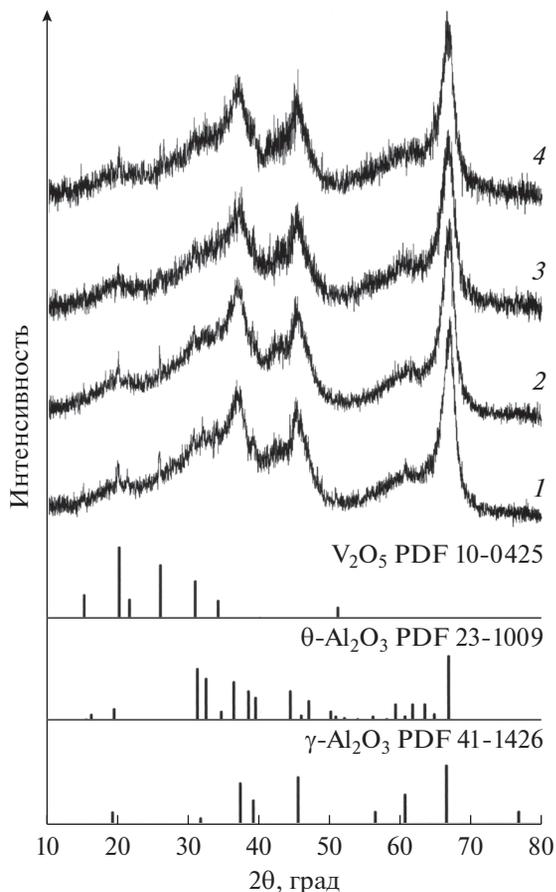
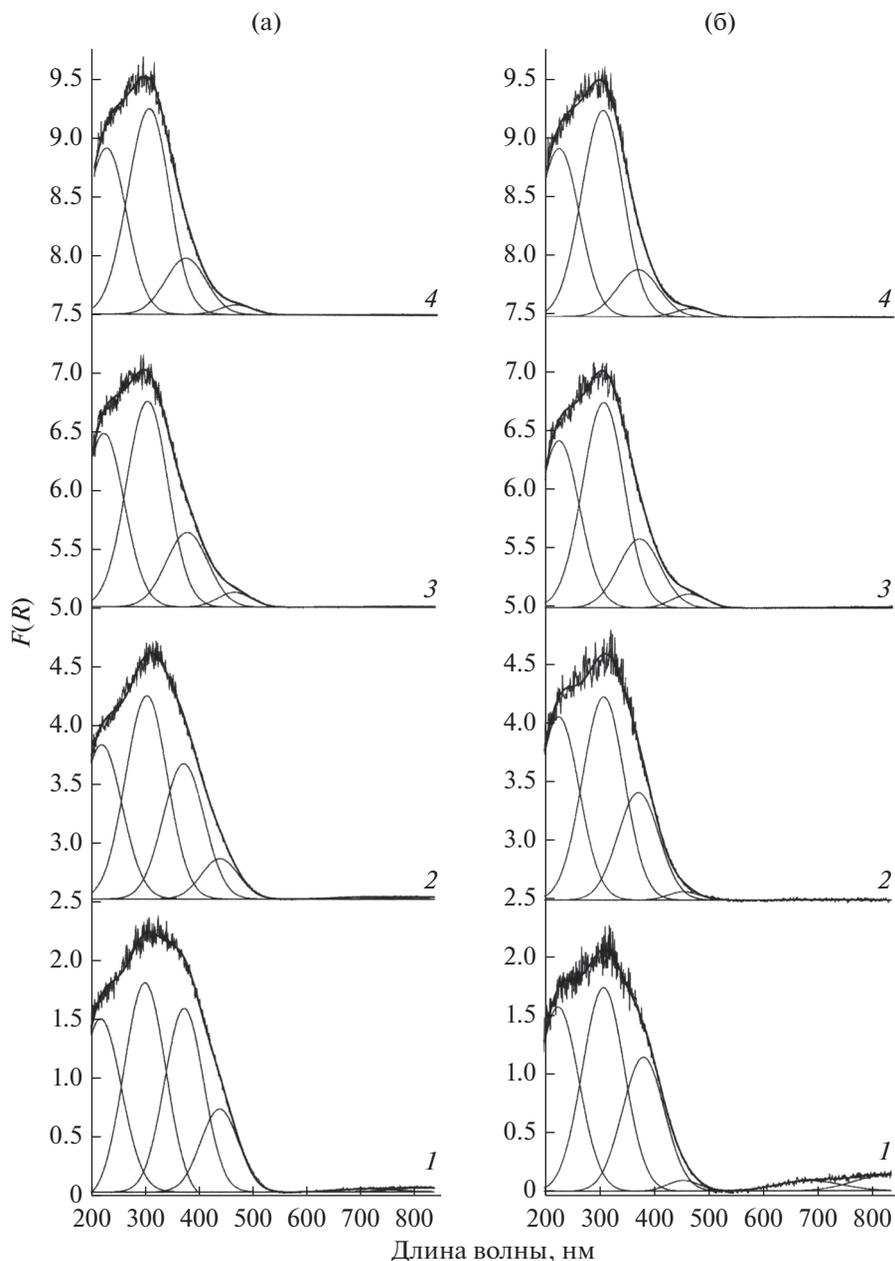


Рис. 1. Рентгенограммы образцов VAl (1), VMgAl-1 (2), VMgAl-2 (3) и VMgAl-3 (4), а также штрих-диаграммы фаз V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Электронные спектры диффузного отражения исходных (а) и дегидратированных (б) образцов VAl (1), VMgAl-1 (2), VMgAl-2 (3) и VMgAl-3 (4).

тами на поверхности носителя. В то же время рефлексы, характерные для фаз взаимодействия активных компонентов с носителем и между собой, не были обнаружены, и это означает, что они либо отсутствуют, либо находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Для уточнения фазового состава образцов, а также для выявления особенностей структуры образующихся поверхностных фаз были проведены исследования методами ЭСДО и КР-спектроскопии.

#### *Исследование образцов $V_2O_5/Al_2O_3$ и $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$ методом ЭСДО*

В спектрах ЭСДО исходных и дегидратированных образцов (рис. 2) наблюдается интенсивное поглощение в области 200–550 нм, а также присутствуют слабые полосы поглощения (п. п.) при 700–720 и 835–840 нм. Последние связаны с  $d-d$ -переходами производных V(IV) [33–35]. Полосы в области 200–550 нм обусловлены переносом заряда (ППЗ) лиганд–металл V(V) [35, 36].

**Таблица 2.** Положение полос переноса заряда в спектрах ЭСДО и значения энергетического края поглощения ( $E_g$ ) гидратированных и дегидратированных образцов

Образец	Гидратированный		Дегидратированный	
	полосы переноса заряда, нм	$E_g$ , эВ	полосы переноса заряда, нм	$E_g$ , эВ
VAl	231, 313, 386, 450	2.32	240, 323, 396, 470	2.52
VMgAl-1	233, 316, 384, 450	2.37	240, 323, 387, 470	2.67
VMgAl-2	234, 315, 388, 476	3.18	239, 320, 387, 478	3.19
VMgAl-3	236, 314, 384, 477	3.25	236, 316, 382, 480	3.25

В электронных спектрах исходных образцов VAl и VMgAl-1 присутствуют п. п. с максимумами при 231–233, 313–316, 384–386 и 450 нм (табл. 2), характерные для V(V) в квадратнопирамидальном или псевдооктаэдрическом окружении [23, 37–40]. Дегидратация VAl и VMgAl-1 приводит к исчезновению п. п. при 450 нм, которая обусловлена переносом заряда V(V) в сильно искаженном октаэдрическом окружении [36]. При этом становится заметной слабая п. п. при 470 нм, отвечающая присутствию кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которая в спектрах гидратированных образцов не видна на фоне интенсивной широкой полосы при 450 нм. Полоса при 384–397 нм, характерная для ППЗ V(V) в квадратнопирамидальном окружении, в спектрах дегидратированных образцов сохраняется, но ее интенсивность при этом немного снижается. Кроме того, все п. п. в интервале 200–400 нм незначительно смещаются в длинноволновую область, что объясняется изменениями, происходящими при дегидратации во второй координационной сфере ванадия (H, Al или Mg).

В целом изменение вида спектра при дегидратации VAl и VMgAl-1, а также рассчитанные для них значения энергетического края поглощения ( $E_g$ ) (табл. 2) свидетельствуют о присутствии в этих образцах преимущественно полимерных структур VO<sub>5</sub>/VO<sub>6</sub> [38, 40]. Наблюдаемое смещение полосы при 380–400 нм в спектре дегидратированного образца VMgAl-1 сторону меньших длин волн относительно полосы в спектре VMgAl, а также различие величин  $E_g$  обусловлены изменениями во второй координационной сфере ванадия при введении в образец магния [38]. Это служит подтверждением взаимодействия между нанесенными компонентами в образце VMgAl-1 с образованием поверхностных метаванадатных структур. Последние представляют собой цепочки (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, состоящие из полиэдров VO<sub>5</sub>, связанных через общие вершины или ребра. Вдоль цепочек располагаются ионы магния, а также алюминия (со стороны носителя) и водорода (в гидратированных образцах), чем обеспечивается связанность структуры. Слабая п. п. при 470 нм, хорошо различимая в спектрах дегидратированных образ-

цов, свидетельствует о присутствии некоторого количества кристаллитов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [35, 36, 38, 40], что согласуется с данными РФА.

Увеличение количества вводимого оксида магния вызывает дальнейшие изменения в электронных спектрах образцов VMgAl-2 и VMgAl-3 по сравнению со спектрами VAl и VMgAl-1. В спектрах VMgAl-2 и VMgAl-3 отсутствует полоса при 450 нм, характерная для ППЗ V(V) в сильно искаженном октаэдрическом окружении, но при этом становится хорошо различимой полоса при 477–480 нм, обусловленная присутствием некоторого количества кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кроме того, рост содержания магния приводит к закономерному снижению интенсивности полосы при 380–400 нм и смещению полос в интервале 300–400 нм в коротковолновую область. Дегидратация образцов практически не влияет на вид их спектров.

Наблюдаемые изменения в спектрах VMgAl-2 и VMgAl-3 свидетельствуют о еще больших трансформациях в первой и второй координационной сферах ванадия вследствие взаимодействия между нанесенными компонентами с образованием совместных фаз различного состава и строения. Снижение в спектре VMgAl-2 интенсивности полосы при ~387 нм и смещение полос в интервале 230–330 нм в область меньших длин волн по сравнению со спектром дегидратированного образца VMgAl-1 указывает на сокращение в нем количества V(V) в пятикоординированном кислородном окружении в структурах типа метаванадата магния и появление V(V) в тетраэдрическом кислородном окружении в структурах типа диванадата магния (табл. 2). Подтверждением этого служит величина  $E_g$ , которая занимает промежуточное положение между значениями, характерными для мета- и диванадатов магния (табл. 3). Следует отметить, что метаванадаты в образцах VMgAl-1 и VMgAl-2 имеют разную структуру. Увеличение содержания магния в образце VMgAl-2 приводит к формированию структур, образованных цепочками (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, которые связаны в общий каркас главным образом ионами магния, как в кристаллическом метаванадате магния. Этот вывод подтверждается неизменностью спектра при перехо-

**Таблица 3.** Положение полос переноса заряда в спектрах ЭСДО и значения энергетического края поглощения  $E_g$  для эталонных соединений ванадия

Образец	Полосы переноса заряда, нм	$E_g$ , эВ	
		настоящая работа	работа [38]
$MgV_2O_6$	247, 321, 398	2.75	2.80
$Mg_2V_2O_7$	245, 316, 379	3.26	3.42
$Mg_3V_2O_8$	256, 313	3.48	3.48

Примечание. Энергетический край поглощения  $V_2O_5$  равен 2.32 эВ [38].

де от гидратированного к дегидратированному образцу.

В спектре VMgAl-3 интенсивную п. п. при  $\sim 314$  нм, а также п. п. при  $\sim 384$  нм следует отнести к ППЗ V(V) в тетраэдрической кислородной координации в структурах типа диванадата магния, образованного ванадий-кислородными тетраэдрами, попарно соединенными общей вершиной. Значение  $E_g$ , рассчитанное на основании данных ЭСДО, также свидетельствует о том, что в образце VMgAl-3 V(V) присутствует преимущественно в структуре диванадата магния (табл. 2, 3). В то же время в электронных спектрах орто- и диванадатов магния полосы поглощения наблюдаются в одном и том же интервале и значительно различаются по своей интенсивности [26]. Поэтому для образца с мольным отношением Mg : V = 3 : 2 нельзя исключать также возможность образования структур типа ортованадата магния, содержащих V(V) в изолированных кислородных тетраэдрах.

В целом изменения, наблюдающиеся в спектрах ЭСДО исследуемых образцов при увеличении содержания модификатора, говорят о последовательном преобразовании поверхностных ванадийоксидных фаз от полимерных структур  $VO_5/VO_6$  к структурам с V(V), преимущественно в тетраэдрическом окружении. Следует также отметить, что в электронном спектре образца VAl наблюдаются относительно более интенсивные п. п., отвечающие  $d-d$ -переходам V(IV), чем в спектрах других образцов. При этом дегидратация заметно повышает интенсивность этих полос, тогда как в спектрах VMgAl-1, VMgAl-2 и VMgAl-3 их интенсивность увеличивается не столь значительно или вовсе остается неизменной. Описываемый эффект свидетельствует о легкости восстановления ванадия в однокомпонентном образце VAl при дегидратации, в то время как модифицирование магнием снижает способность ванадия к восстановлению. Наличие в спектрах модифицированных образцов слабой п. п. при 470–480 нм, обусловленной присутствием некоторого количества микрокристаллического  $V_2O_5$ , указывает на его слабое взаимодействие с предшественником магния в ходе приготовления двухкомпонентных систем [32].

#### *Исследование образцов $V_2O_5/Al_2O_3$ и $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$ методом КР-спектроскопии*

Ввиду высокой дисперсности и дефектности поверхностных ванадийоксидных фаз исследование нанесенных образцов методом КР-спектроскопии осложняется из-за наложения спектра люминесценции на спектр рассеяния. При использовании типичной для КР-спектроскопии мощности лазера 50–100 мВ в спектрах VAl и VMgAl-1 наблюдалась высокая интенсивность люминесцентной составляющей, на фоне которой сигнал КР становился неразличимым. Чтобы уменьшить влияние люминесценции, спектры всех образцов снимали при мощности лазера 8 мВ (рис. 3). В спектрах VMgAl-2 и VMgAl-3 вклад люминесцентного излучения был заметно меньше, чем в спектрах других образцов. Это позволило использовать для них также мощность 40 мВ и получить спектры с низким отношением шум/сигнал (рис. 4).

В спектре однокомпонентного образца VAl (рис. 3) присутствуют широкие линии при 980, 830,  $\sim 500$ , 300 и 230  $cm^{-1}$ , типичные для гидратированных поверхностных ванадийоксидных структур с ванадием в октаэдрической координации [32, 41, 42], что согласуется с данными ЭСДО. Наличие мало интенсивных узких линий при 143, 283, 405, 698 и 994  $cm^{-1}$  служит дополнительным подтверждением присутствия в образце следов микрокристаллического  $V_2O_5$ . Поскольку в условиях приготовления двухкомпонентных образцов на основе VAl кристаллический оксид ванадия слабо взаимодействует с предшественником магния [32], линии примесного  $V_2O_5$  наблюдаются также в спектрах образцов, модифицированных магнием.

КР-спектр модифицированного образца VMgAl-1 с мольным отношением Mg : V = 1 : 2 (рис. 3, спектр 2) очень похож на спектр VAl (рис. 3, спектр 1). В нем имеется широкая интенсивная линия при 960  $cm^{-1}$  с плечом при 800  $cm^{-1}$ , слабые широкие линии при  $\sim 500$  и  $\sim 320$   $cm^{-1}$ , а также слабые узкие линии при 143, 284, 405, 698 и 994  $cm^{-1}$ , обусловленные наличием примеси микрокристаллического  $V_2O_5$ . В то же время широкие линии при 960, 800, 500 и 320  $cm^{-1}$  несколько от-

личаются от соответствующих линий в спектре VAl и более характерны для поверхностных метаванадатных структур (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [42]. Это, в согласии с результатами ЭСДО, подтверждает существование взаимодействия между наносимыми компонентами. Из совокупности данных, полученных методами ЭСДО и КР-спектроскопии, следует, что фаза взаимодействия представляет собой поверхностные метаванадатные структуры (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, которые содержат ионы магния, а также алюминия (со стороны носителя) и водорода (в гидратированных образцах) во второй координационной сфере ванадия. Образование кристаллического метаванадата магния в образце VMgAl-1 не было обнаружено.

В КР-спектре образца VMgAl-2 с мольным отношением Mg : V = 1 : 1, полученном при малой мощности лазера, имеются линии при 143, 283, 303, 404, 477, 527, 697 и 994 см<sup>-1</sup>, обусловленные присутствием микрокристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, широкие линии при ~220, ~340 и ~592 см<sup>-1</sup>, а также широкая интенсивная линия с максимумом при 943 см<sup>-1</sup> и плечом при 836 см<sup>-1</sup>. Разложение спектра на составляющие показало (рис. 5а), что профиль спектра лучше всего описывается суперпозицией линий, связанных с присутствием оксида ванадия, мета- и диванадатов магния [43, 44]. Для сравнения на рис. 5 представлены также КР-спектры соответствующих эталонных соединений ванадия. Уширение линий ванадатов магния в спектре нанесенного образца свидетельствует о наличии в нем плохо окристаллизованных и/или высокодисперсных фаз.

Повышение мощности лазера по-разному влияет на интенсивность сигналов от различных фаз в спектре VMgAl-2 (рис. 4, спектр 2). Сильно увеличивается интенсивность сигналов кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по сравнению с сигналами дисперсных и/или плохо окристаллизованных фаз поверхностных ванадатов магния. Это обусловлено различиями в упорядоченности и дефектности структур поверхностных фаз и не связано с их содержанием в образце. Сделанный вывод косвенно подтверждается изменением вида спектра образца VMgAl-2 при длительном воздействии лазерного луча мощностью 40 мВ, которое способствует упорядочению структуры поверхностного метаванадата магния. Интенсивность сигналов от фазы кристаллического метаванадата магния в таком спектре сильно возрастает и становится сравнимой с интенсивностью сигнала от кристаллического оксида ванадия. В то же время широкие КР-линии с относительно низкой интенсивностью, обусловленные образованием диванадата магния, не изменяются, что свидетельствует о стабильности поверхностной фазы последнего.

В КР-спектре VMgAl-3 с мольным отношением Mg : V = 3 : 2 наряду с линиями, характерными

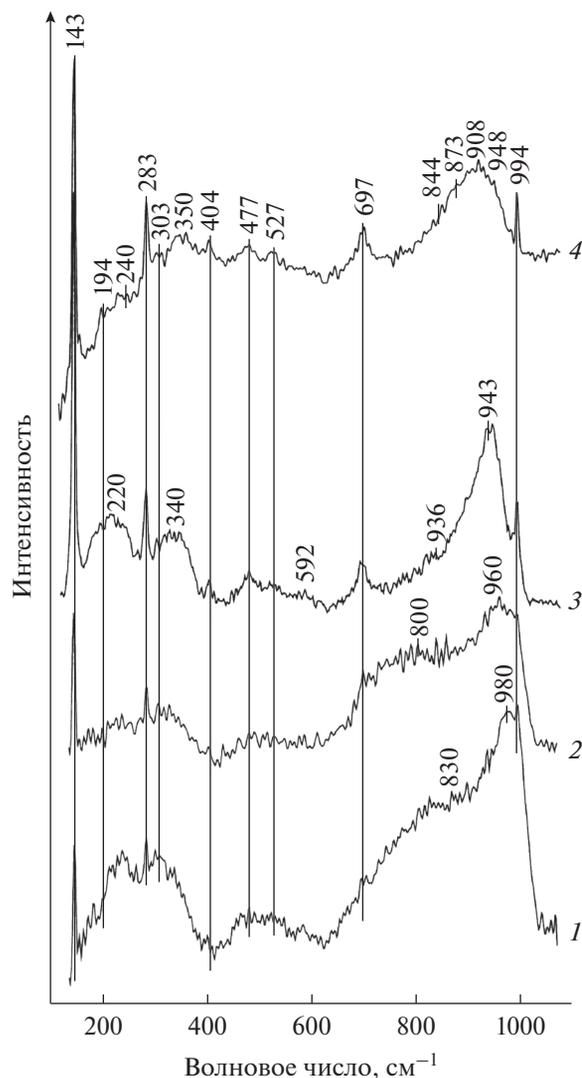
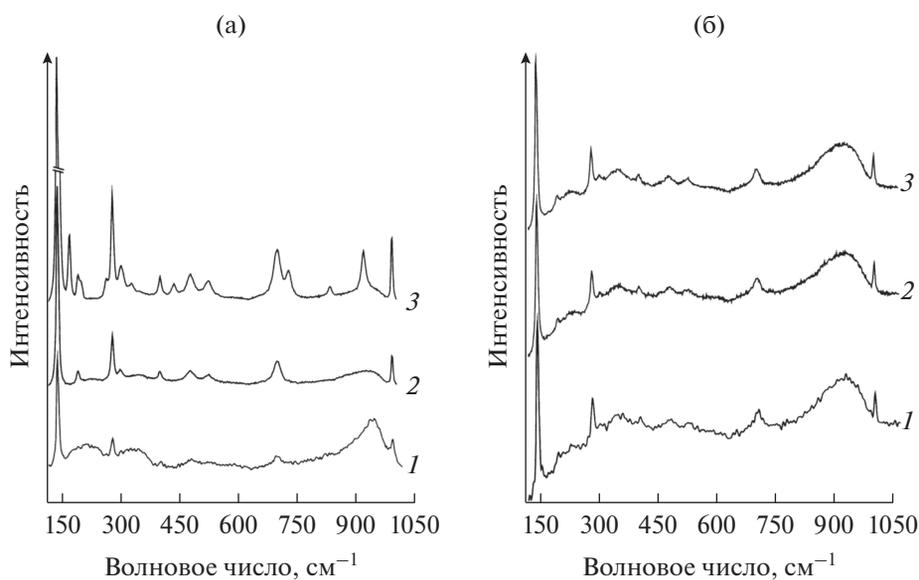
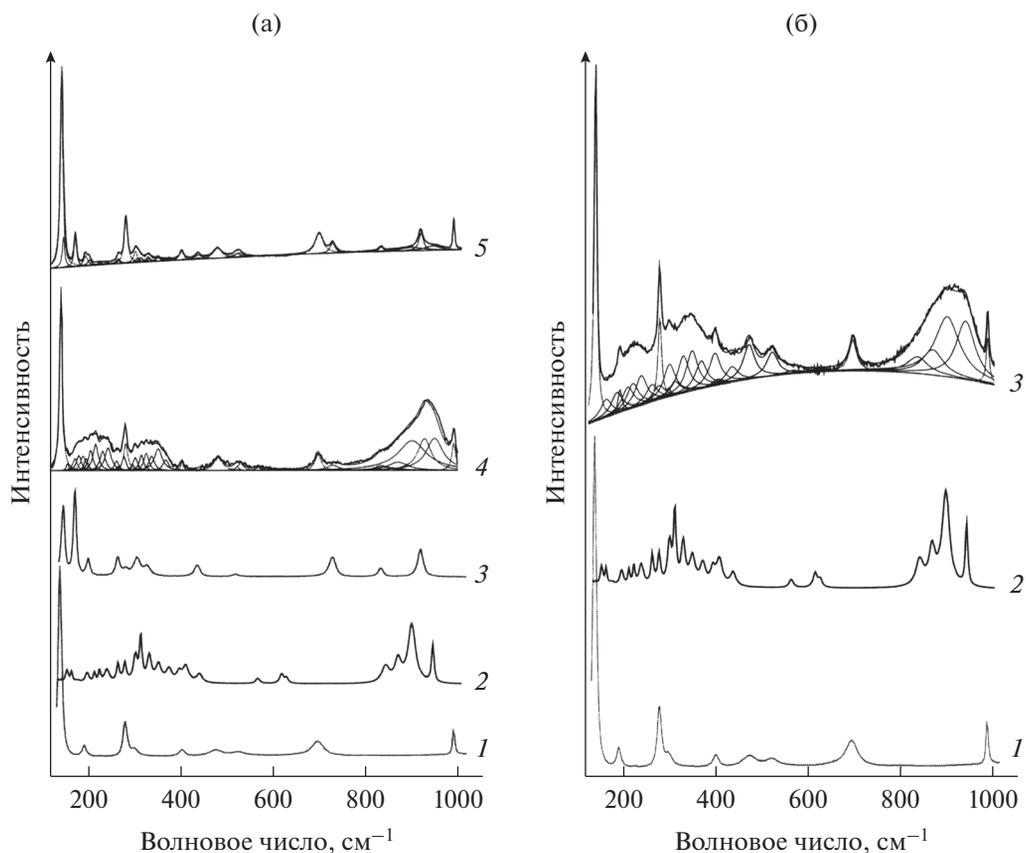


Рис. 3. КР-спектры образцов VAl (1), VMgAl-1 (2), VMgAl-2 (3) и VMgAl-3 (4), полученные при мощности лазера 8 мВ.

для микрокристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, присутствует интенсивный широкий сигнал в интервале 750–980 см<sup>-1</sup> с максимумом при 908 см<sup>-1</sup> и плечами при 948, 873 и 844 см<sup>-1</sup>, а также широкие сигналы при ~240 и ~350 см<sup>-1</sup>. Увеличение мощности лазера приводит к росту интенсивности всех сигналов без изменения вида спектра даже при длительном воздействии лазерного луча (рис. 4). Это свидетельствует о стабильности присутствующих фаз. Деконволюция спектров (рис. 5б) позволяет хорошо описать их суперпозицией линий оксида ванадия и диванадата магния [43, 44]. Деконволюция спектра не подтвердила присутствия в образце ортованадата магния. Уширение линий диванадата магния в спектре проявляющего высокую стабильность нанесенного образца указывает



**Рис. 4.** КР-спектры образцов VMgAl-2 (а) и VMgAl-3 (б), полученные при мощности лазера 8 мВ (1) и 40 мВ (2, 3). Спектры 3 получены при длительном воздействии на образец лазерного луча мощностью 40 мВ.



**Рис. 5.** Разложение КР-спектров образцов VMgAl-2 (а) и VMgAl-3 (б) на составляющие в сопоставлении со спектрами эталонных соединений ванадия: а –  $V_2O_5$  (1),  $Mg_2V_2O_7$  (2),  $MgV_2O_6$  (3), VMgAl-2, 8 мВ (4), VMgAl-2, 40 мВ (4); б –  $V_2O_5$  (1),  $Mg_2V_2O_7$  (2), VMgAl-3 (3).

на наличие в нем кристаллического диванадата магния в высокодисперсном состоянии.

Таким образом, на основании совокупности данных, полученных методами РФА, ЭСДО и КР-спектроскопии, можно сделать вывод, что в однокомпонентном образце VAl преимущественно образуются поверхностные полимерные структуры  $VO_6/VO_5$  с небольшим количеством микрокристаллического  $V_2O_5$ . Модифицирование исходного ванадийоксидного катализатора оксидом магния сопровождается взаимодействием между наносимыми компонентами, которое приводит к изменению состава и структуры поверхностных ванадийоксидных фаз. При этом состав и структура образующихся поверхностных соединений зависят от соотношения  $Mg : V$  (табл. 1). На поверхности образца VMgAl-1 с соотношением  $Mg : V = 1 : 2$  образуются метаванадатные структуры. В образце VMgAl-2 с соотношением  $Mg : V = 1 : 1$  на поверхности носителя формируется смесь рентгеноаморфных фаз мета- и пированадатов магния. Для образца VMgAl-3 (соотношение  $Mg : V = 3 : 2$ ) характерно появление дисперсной фазы пированадата магния. Следствием различия в фазовом составе поверхности нанесенных катализаторов  $MgO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  должно быть изменение их реакционной способности и каталитических свойств в целом. Косвенным подтверждением этого служат данные ЭСДО, свидетельствующие о снижении количества  $V(IV)$  при введении в образец магния и образовании поверхностных ванадатов магния.

#### *Реакционная способность и каталитические свойства образцов $V_2O_5/Al_2O_3$ и $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$*

Реакционную способность образцов оценивали методом ТПВ- $H_2$ . Соответствующие профили поглощения водорода представлены на рис. 6. Во всех профилях в интервале 300–700°C имеется только один пик восстановления. Максимум пика на кривой восстановления однокомпонентного образца VAl приходится на 537°C. Введение магния вызывает закономерное смещение максимума в область высоких температур: для образцов VMgAl-1, VMgAl-2 и VMgAl-3 температуры пиков составляют 557, 583 и 610°C соответственно. Повышение температуры восстановления коррелирует с образованием на поверхности образцов ванадатов магния различного состава [44, 45]. При переходе от полимерных структур  $VO_6/VO_5$  к метаванадатным структурам и далее к мета- и диванадатам магния каталитическая активность образцов в реакции окисления водорода понижается. В целом результаты ТПВ свидетельствуют, что изменения в первой и второй координационных сферах ванадия в поверхностных ванадийоксидных структурах, приводящие к образованию фаз взаимодействия с вводимым магнием, влияют на

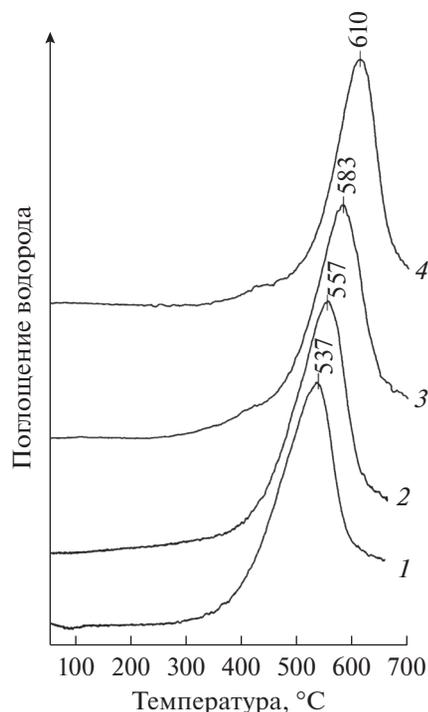


Рис. 6. Профили ТПВ- $H_2$  образцов VAl (1), VMgAl-1 (2), VMgAl-2 (3) и VMgAl-3 (4).

их окислительно-восстановительный потенциал на поверхности носителя, а значит, и на активность и селективность катализаторов в реакциях ОДГ углеводородов.

На всех исследованных катализаторах с увеличением времени контакта конверсия пропана и кислорода при 500°C возрастает (рис. 7а и 7б). Основными продуктами процесса являются пропилен,  $CO$  и  $CO_2$ , а также образуются небольшие количества углеводородов  $C_2$  (селективность не выше 0,6%). Баланс по углероду во всех случаях составил более 98%. Конверсия кислорода не превышала 35%, что позволяет рассматривать степень превращения пропана в качестве критерия каталитической активности.

Однокомпонентный образец VAl, содержащий на поверхности полимерные структуры  $VO_6/VO_5$ , проявил наибольшую активность среди всех исследованных катализаторов, однако селективность образования на нем пропилена была относительно низкой. Так, при конверсии 5% пропана она составила всего 65%.

Модифицирование однокомпонентного образца магнием, сопровождающееся образованием поверхностных ванадатов магния, уменьшает каталитическую активность, но заметно повышает селективность образования пропилена. В двухкомпонентных образцах рост содержания магния, приводящий к изменению строения поверхностных ванадатов магния от поверхностных метаванадатных структур к диванадату магния,

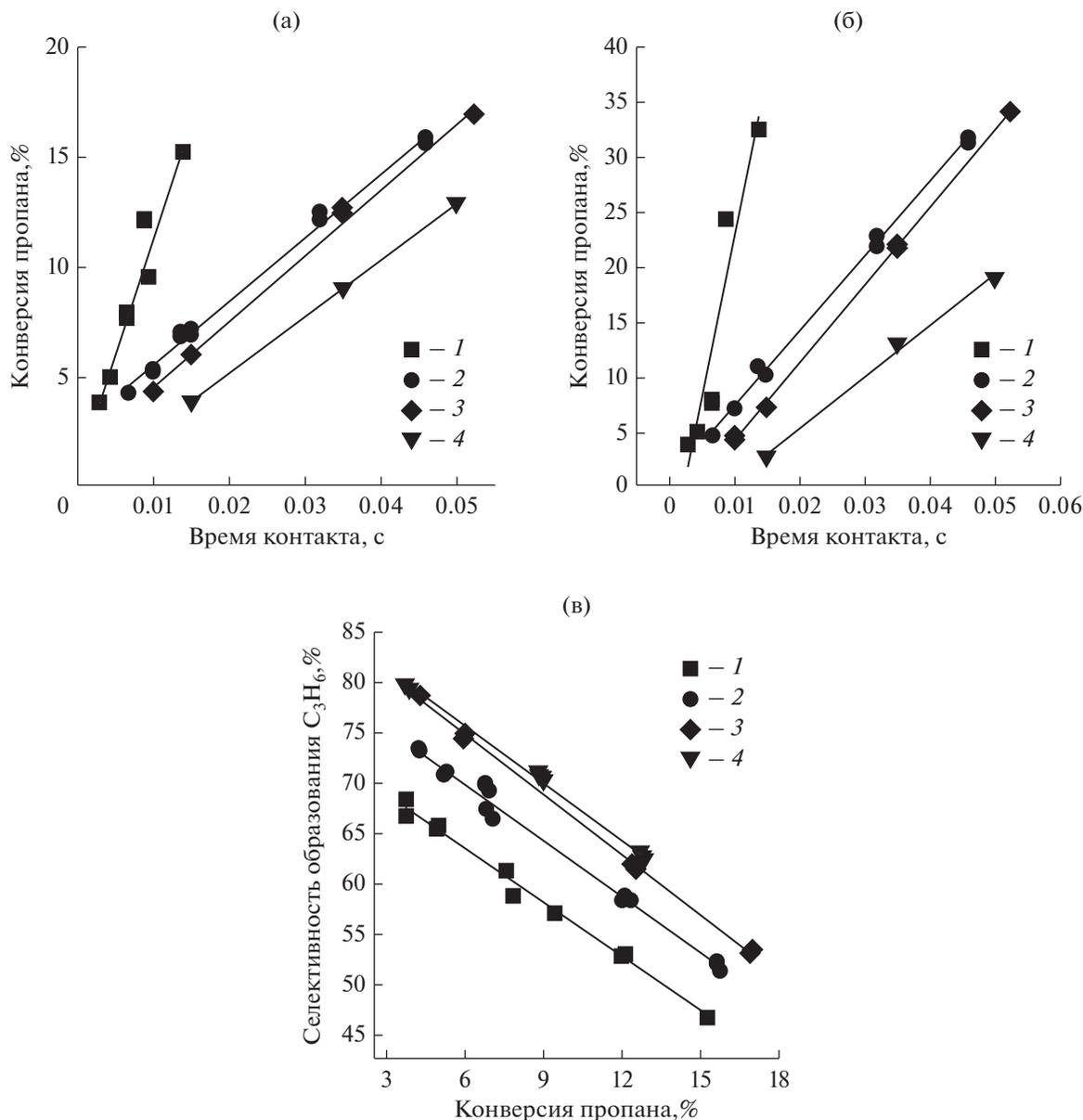


Рис. 7. Зависимости конверсии пропана (а) и кислорода (б) от времени контакта и зависимость селективности образования пропилена от степени превращения пропана (в) на образцах VAl (1), VMgAl-1 (2), VMgAl-2 (3) и VMgAl-3 (4).

закономерно увеличивает селективность образования пропилена. При 5%-ной конверсии пропана на образцах VMgAl-1, VMgAl-2 и VMgAl-3 селективность реакции составила ~72, 76 и 77%, соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При модифицировании исходного ванадийоксидного катализатора, содержащего поверхностные полимерные структуры  $VO_6/VO_5$ , оксидом магния происходит взаимодействие между наносимыми компонентами, что вызывает изменение состава и структуры поверхностных ванадийок-

сидных фаз. Состав и структура образующихся поверхностных соединений зависят от соотношения в образце между Mg и V. С ростом содержания магния поверхностные ванадийоксидные фазы изменяют свое строение, переходя от полимерных структур  $VO_6/VO_5$  к поверхностным метаванадатным структурам, метаванадату магния и далее к диванадату магния.

Наличие в образцах  $MgO-V_2O_5/Al_2O_3$  в отличие от  $V_2O_5/Al_2O_3$  поверхностных ванадатов магния заметно повышает селективность образования пропилена в реакции ОДГ. Увеличение содержания магния в двухкомпонентных образцах способствует росту селективности. Таким обра-

зом, изменения, происходящие в первой и второй координационных сферах ванадия в поверхностных ванадийоксидных структурах в результате образования фаз взаимодействия с вводимым оксидом магния, влияют на их окислительно-восстановительный потенциал на поверхности носителя. Это создает возможность варьирования каталитическими свойствами нанесенных ванадийоксидных катализаторов в реакциях ОДГ легких углеводородов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.4590.2017/6.7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F., Ballarini N., Cericola A. // Catal. Today 2007. V. 127. P. 113.
2. Cavani F., Triffiro F. // Appl. Catal. A. 1995. V. 133. P. 219.
3. Buyevskaya O.V., Baerns M. // Catal. 2002. V. 16. P. 155.
4. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez, Santilan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10613.
5. Mukherjee D., Park S.-E., Reddy B.M. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2016. V. 16. P. 301.
6. Carrero C.A., Keturakis C.J., Orrego A., Schomacker R., Wachs I.E. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 12644.
7. Carrero C.A., Schloegl R., Wachs I.E., Schomaecker R. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3357.
8. Mamedov E.A., Cortes Corberan V. // Appl. Catal. A. 1995. V. 127. P. 1.
9. Alexopoulos K., Reyniers M.F., Marin G.J. // J. Catal. 2012. V. 289. P. 127.
10. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 6041.
11. Nguyen N.H., Tran T.H., Nguyen M.T., Le M.C. // Int. J. Quant. Chem. 2010. V. 110. P. 2653.
12. Lio Y., Feng W., Li T., He H., Dai W., Huang W., Cao Y., Fan K.-N. // J. Catal. 2006. V. 239. P. 125.
13. Chalupka K., Thomas C., Millot Y., Averseng F., Dzwigaj S. // J. Catal. 2013. V. 305. P. 46.
14. Kumar A.S.H., Upendar K., Qiao A., Rao P.S.N., Lingaiah N., Kalevaru V.N., Martin A., Sailu Ch., Sai Prasad P.S. // Catal. Commun. 2013. V. 33. P. 76.
15. Reddy B.M., Rao K.N., Reddy G.K., Khan A., Park S.-E. // J. Phys. Chem. C, 2007. V. 111. P. 18751.
16. Klisinska A., Samson K., Gressel I., Grzybowska B. // Appl. Catal. A. 2006. V. 309. P. 10.
17. Vislovskiy V.P., Shamilov N.Y., Sardarly A.M., Bychkov V.Yu., Sinev M.Yu., Ruiz P., Valenzuela R.X., Cortes Corberan V. // Chem. Eng. J. 2003. V. 95. P. 37.
18. Ayandiran A., Bakare I.A., Binous H., Al-Ghamdi S., Razzak S., Hossain M.M. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5154.
19. Yang S., Iglesia E., Bell A.T. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8987.
20. Dai H., Bell A.T., Iglesia E. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 491.
21. Carrero C., Kauer M., Dinse A., Wolfram T., Hamilton N., Trunschke A., Schlögl R., Schomäcker R. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 786.
22. Vidal-Michel R., Hoehn K.L. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 127.
23. Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. // J. Mol. Catal. 1985. V. 29. P. 109.
24. Chang W.S., Chen Y.Z., Yang B.L. // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. P. 221.
25. Pless J.D., Bardin B.B., Kim H.-S., Ko D., Smith M.T., Hamond R.R., Stair P.C., Poepelmeier K.R. // J. Catal. 2004. V. 223. P. 419.
26. Soenen V., Herrmann J.M., Voltay J.C. // J. Catal. 1996. V. 159. P. 410.
27. Dias A.P.S., Dmitrov L.D., Oliveira M.C.-R., Zavoianu R., Fernandes A., Portela M.F. // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 1488.
28. Lee J.K., Hong U.G., Yoo Y., Cho Y.-J., Lee J., Chang H., Song I.K., Nanosci J. // Nanotechnology. 2013. V. 13. P. 8110.
29. Ogonowski J., Skrzynska E. // Catal. Lett. 2006. V. 111. P. 79.
30. Machli M., Heracleous E., Lemonidou A.A. // Appl. Catal. A. 2002. V. 236. P. 23.
31. Machli M., Lemonidou A.A. // Catal. Lett. 2005. V. 99. P. 221.
32. Kharlamova T., Sushchenko E., Izaak T., Vodyankina O. // Catal. Today. 2016. V. 278. P. 174.
33. Лувер Э. Электронная спектроскопия неорганических молекул. Ч. 2. М.: Мир, 1987. 445 с.
34. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.-U., Lucke B. // J. Catal. 2000. V. 191. P. 384.
35. Centi G., Perathoner S., Triffiro F., Aboukais A., Aissi C.F., Guelton M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2617.
36. Morey M., Davidson A., Eckert H., Stucky G. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 486.
37. Ng H.N., Calvo C. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3619.
38. Gao X., Wachs I.E. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 1261.
39. Liu Y.-M., Feng W.-L., Li T.-C., He H.-Y., Dai W.-L., Huang W., Cao Y., Fan K.-N. // J. Catal. 2006. V. 239. P. 125.
40. Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10842.
41. Wachs I.E. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 11762.
42. Deo C., Wachs I.E. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5895.
43. Busca G., Ricchiard G., Sam D.S.H., Volta J.-C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1161.
44. Jin M., Chen Z.-M. // Catal. Lett. 2009. V. 131. P. 266.
45. Sugiyama S., Hashimoto T., Shigemoto N., Hayashia H. // Catal. Lett. 2003. V. 89. № 3–4. 2003. P. 229.
46. Kijima N., Toba M., Yoshimura Y. // Catal. Lett. 2009. V. 127. 2003. P. 63.
47. Sugiyama S., Hirata Y., Nakagawa K., Sotowa K.-I., Maehara K., Himeno Y., Ninomiya W. // J. Catal. 2008. V. 260. P. 157.