

УДК 544.478-03+546.776+546.881.5

## СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

© 2021 г. Г. А. Зенковец<sup>а</sup>, \*, А. А. Шутилов<sup>а</sup>, В. М. Бондарева<sup>а</sup>,  
Л. С. Довлитова<sup>а</sup>, В. И. Соболев<sup>а</sup>, А. С. Марчук<sup>а</sup>, С. В. Цыбуля<sup>а</sup>, И. П. Просвирин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: zenk@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 10.10.2020 г.

Многокомпонентный оксидный катализатор  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , обладающий высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен, приготовлен распылительной сушкой суспензии водных растворов исходных компонентов с последующей термообработкой в He при 350 и 600°C. При температуре 400–450°C в широком интервале изменения конверсии этана катализатор характеризуется достаточно высокой активностью и селективностью по этилену. Максимальный выход этилена на нем достигает 74% (конверсия этана – 91%, селективность образования этилена – 81.5%), что значительно превышает выход в присутствии известных из литературных источников Sb-содержащих катализаторов. Катализатор длительное время устойчиво работает в условиях реакционной среды без изменения фазового состава и ухудшения каталитических характеристик. Показано, что каталитические свойства полученного катализатора сопоставимы со свойствами одного из лучших в данном процессе  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализаторов. Однако использование Te-содержащего катализатора ограничивается высокой токсичностью и летучестью теллура в процессе приготовления и эксплуатации катализатора. По результатам рентгенофазового анализа основные компоненты катализатора – фазы M1 и M2, стабилизированные на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Данные ПЭМВР показывают, что структурной особенностью катализатора является наличие межфазной границы, образованной когерентно сросшимися между собой кристаллами фаз M1 и M2.

**Ключевые слова:** окислительное дегидрирование этана, катализатор  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0453881121020118

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое дегидрирование этана, один из распространенных промышленных методов производства этилена, является эндотермической и обратимой реакцией, которая достаточно эффективно протекает на  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах. Основная проблема процессов дегидрирования связана с протеканием реакции

вблизи равновесия, поэтому даже при высоких температурах выход продукта небольшой. Кроме того, проведение процесса осложняет образование кокса [1–4].

Перспективный метод получения этилена – прямое окислительное дегидрирование этана в этилен (ОДЭ). Процесс осуществляется при достаточно низких температурах (400–500°C) в присутствии кислорода в реакционной смеси. В настоящее время в литературе наиболее подходящими для процесса ОДЭ считаются многокомпонентные катализаторы  $\text{MoVTe}(\text{Sb})\text{NbO}_x$  [3–16]. Известно, что Te-содержащие катализаторы  $\text{MoTeVNbO}_x$  проявляют более высокую активность в ОДЭ по сравнению с Sb-содержащими катализаторами  $\text{MoVSbNbO}_x$ . На одних из лучших  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализаторах при температуре реакции 400°C достигается конверсия этана 88–90% при селек-

**Сокращения и обозначения:** ОДЭ – окислительное дегидрирование этана в этилен; РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ДР – дифференцирующее растворение; ОКР – область когерентного рассеяния; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  $X$  – конверсия этана;  $S_i$  – селективность образования продукта;  $V$  – выход этилена;  $C$  – концентрация;  $U$  – скорость потока реакционной смеси;  $m$  – вес катализатора;  $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности;  $W_1$  – скорость превращения этана;  $W_2$  – скорость образования этилена.

тивности образования этилена 81–87%, что обеспечивает выход этилена 72–76% [3, 5, 6, 9, 10, 13–16].

Несмотря на то, что известные  $\text{MoVSbNbO}_x$ -катализаторы также активны в ОДЭ, они характеризуются более низкой активностью и селективностью по этилену, и выход этилена на них меньше по сравнению с Te-содержащими системами. Так, для одного из лучших катализаторов  $\text{MoVSbNbCaO}_x$  при температуре 400°C максимальный выход этилена составляет 52% при конверсии этана 73% и селективности образования этилена 71% [17]. Несмотря на уже достигнутые результаты, исследования, направленные на улучшение каталитических показателей катализаторов  $\text{MoVTe(Sb)NbO}_x$  в ОДЭ, не прекращаются.

В ряде работ [2, 6] было показано, что активные в парциальном окислении катализаторы  $\text{MoVNbTe(Sb)O}_x$  в основном содержат две оксидные кристаллические фазы, которые в литературе описаны как орторомбическая (M1) и гексагональная (M2), а также некоторое количество других примесных фаз типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  и бинарных оксидов MoV, SbV и MoTe. Структура фазы M1 характеризуется наличием сложных по мотиву плоских сеток из сопряженных по вершинам или по ребрам полиэдров, в центре которых находятся катионы молибдена и ванадия ( $\text{MO}_6$ ) и ниобия ( $\text{MO}_7$ ). В самих сетках в зависимости от расположения и вида полиэдров образуются шести- и семиугольные петли, в которых находятся структурные единицы Te–O. Сетки объединяются общими вершинами и, накладываясь трансляционно друг на друга в направлении [001], формируют каналы, проходящие через всю структуру фазы M1. Это обуславливает морфологию иглоподобных кристаллов, в которой плоскости [001] расположены перпендикулярно оси длины иглы. Было высказано предположение, что концевые плоскости [001] фазы M1 содержат наиболее активные и селективные участки поверхности для ОДЭ [6, 9, 12–31].

Кристаллическая структура фазы M2 близко соотносится с таковой для гексагональной бронзы. В катализаторах  $\text{MoVNbTe(Sb)O}_x$  фаза M2 обычно сосуществует с фазой M1. В ряде литературных источников [18, 32] сообщалось, что в реакции ОДЭ синергетический эффект между фазами M1 и M2 в Sb-содержащих катализаторах не наблюдается, и фаза M2 практически не активна. Утверждается, что чистая Sb-содержащая фаза M1, полученная после удаления фазы M2 путем ее специального растворения в пероксиде водорода, характеризуется более высокой селективностью образования этилена, чем их смесь. Отмечается, что при одних и тех же условиях реакции Te- и Sb-содержащие чистые фазы M1 имеют практически одинаковую селективность по этилену в широком интервале изменения конверсии этана. В обоих катализато-

рах при конверсии этана 66% селективность в образовании этилена достигает 92%. Однако при одинаковых временах контакта скорость превращения этана на Te-содержащей фазе M1 значительно выше, чем на Sb-содержащей.

Основной недостаток при использовании катализаторов  $\text{MoVNbTeO}_x$  – довольно высокая летучесть Te. Поэтому при их прокаливании в инертной атмосфере при высокой температуре и в условиях каталитической реакции происходит восстановление теллура до металлического состояния и его сублимация из катализатора [2, 33–35]. Эти процессы в свою очередь приводят к разложению фазы M1 с образованием структур типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  или  $\text{MoO}_2$  и к ухудшению каталитических свойств. Такие особенности катализатора являются существенным ограничением при его масштабировании до промышленного уровня.

В настоящее время в мире постоянно проводятся достаточно интенсивные исследования, направленные на уменьшение сублимации теллура из катализаторов  $\text{MoVTeNbO}_x$ . В работах [36, 37] было показано, что промотирование  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализатора добавками Vi или Se повышает стабильность фазы M1 в процессе ОДЭ. Методами EXAFS-спектроскопии и РФА *in situ* продемонстрировано, что в  $\text{MoVTeNbBiO}_x$ -катализаторах висмут стабилизируется в протяженных шестичленных каналах структуры фазы M1, в которых стабилизирован и Te. Включение Vi способствует ограничению подвижности Te, снижая его сублимацию и степень дезактивации катализатора. Введение Vi в состав фазы M1 также приводит к некоторому увеличению активности катализатора [38]. Однако модифицирование катализатора висмутом не полностью исключает сублимацию теллура из катализатора  $\text{MoVTeNbBiO}_x$ .

В настоящее время Sb-содержащие катализаторы  $\text{MoVNbSbO}_x$  рассматриваются как перспективная альтернатива для замены  $\text{MoVNbTeO}_x$ -катализаторов в ОДЭ при сохранении высоких показателей процесса. Однако достоверные литературные сведения о высокой каталитической активности и стабильности  $\text{MoVNbSbO}_x$ -катализаторов в настоящее время отсутствуют.

Целью представленной работы явилась разработка нового оксидного Sb-содержащего катализатора  $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , характеризующегося высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, в состав которого входит 50 мас. %  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x$  и 50 мас. %  $\text{SiO}_2$ , приготовлен смешением водных растворов парамолибдата аммония, метаванадата аммония, три-

оксида сурьмы, нитрата церия,  $\text{SiO}_2$  и оксалата ниобия при температуре 50–80°C с последующей сушкой полученной суспензии на лабораторной распылительной сушилке Mini Spray Dryer B-290 (“Buchi Labortechnik AG”, Швейцария) при температуре 105°C. Полученный порошок таблетировали и прокаливали в токе He при температуре 350°C в течение 2 ч, а затем при 600°C также в течение 2 ч [39]. Для приготовления катализатора использовали следующие исходные вещества: парамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (“Вектон”, Россия), метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (“Вектон”, Россия),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (“Реахим”, Россия), нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“Aldrich”, США), пентахлорид ниобия  $\text{NbCl}_5$  (“Acros Organics”, Бельгия),  $\text{SiO}_2$  (“Nalco”, США). Оксалат ниобия был приготовлен из пентахлорида ниобия по методике, приведенной в [40, 41].  $\text{NbCl}_5$  растворяли в дистиллированной воде, а затем из полученного раствора осаждали гидроксид ниобия 25%-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  при постоянном pH 7. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывной воде, после чего растворяли в растворе щавелевой кислоты при соотношении  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-} : \text{Nb} = 3$ .

Химический состав прокаленного катализатора определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре OPTIMA 4300 DV (“Perkin Elmer”, США).

Изучение пористой структуры катализатора проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 K на приборе DigiSorb-2600 (“Micromeritics”, США). Катализатор предварительно тренировали в вакууме при 200°C и давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 5 ч. Распределение мезопор по размерам и преимущественный размер пор рассчитывали классическим методом Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия), монохроматическое  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Рентгенограммы снимали в режиме сканирования в области  $2\theta = 5^\circ\text{--}70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и накоплением в каждой точке 3 с. Для детектирования сигнала применяли многоканальный детектор LynxEye. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с помощью программного пакета TOPAS v.4.2 [42], используя структурные параметры, приведенные в [3], и базы структурных данных ICSD [43]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) выполняли на микроскопах JEM-2010 (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение – 200

кВ, разрешающая способность – 1.4 Å) и JEM-2200FS (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешение по решетке – 1 Å). Образец наносили на медную подложку с помощью ультразвукового диспергатора. Цифровую обработку полученных электронно-микроскопических изображений с расчетом наблюдаемых межплоскостных расстояний по Фурье-анализу области проводили в программе Gatan DigitalMicrograph.

Исследования методом дифференцирующего растворения (ДР) осуществляли в проточном динамическом режиме растворения с использованием стехиографа на атомно-эмиссионном спектрофотометре ICP (“Baird”, США) [44]. Поток раствора, содержащий растворенный образец, с постоянной объемной скоростью (3.6 мл/мин) подавали в детектор-анализатор. По спектральным линиям молибдена (202.0 нм), ванадия (292.4 нм), сурьмы (217.5 нм), ниобия (316.1 нм) и кремния (288.1 нм) каждые 3 с устанавливали элементный состав. Чувствительность определения элементов составляла 0.001 мкг/мл. Погрешность определения стехиометрических коэффициентов в эмпирических формулах и количественного содержания фаз не превышает 5–10 отн. %. Поскольку в методе ДР возможность детектора прибора определять водород и кислород ограничена, получаемые при анализе эмпирические формулы фаз являются фрагментарными, отражающими стехиометрию только в отношении определяемых элементов [45].

Растворение образца катализатора (5 мг) начинали в водном растворе, после в режиме стехиографического титрования переходили к раствору соляной кислоты с концентрацией 1.2 и 3 М, а затем, для полного растворения, к раствору HF (3.6 М). Температуру растворителя повышали в интервале от 22 до 90°C. Постепенное увеличение концентрации растворителя и смена кислот приводит к возрастанию химического потенциала растворителя. Это позволяет проводить селективное растворение отдельных фаз катализатора. Для определения формульного состава растворенных фаз и их количества из полученных кинетических кривых рассчитывали стехиограммы, представляющие собой мольные соотношения скоростей растворения химических элементов от времени растворения [44, 45]. Количественную оценку содержания фаз в их смеси осуществляли по площади под кинетической кривой растворения, величину которой находили численным интегрированием.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS (Германия) с анализатором PNOIBOS–150-MCD–9 и монохроматором FOCUS–500 (излучение  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $h\nu = 1486.74$  эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована с использованием уровней положений пиков  $\text{Au}4f_{7/2}$

(84.0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Энергию связи калибровали по положению пика  $C1s$  (284.8 эВ), соответствующего углеводородным отложениям на поверхности образца [46]. Образец в виде порошка наносили на проводящий двухсторонний медный скотч. Обзорный спектр и индивидуальные спектры элементов регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Атомные отношения элементов рассчитывали из интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков, которые были скорректированы с помощью соответствующих факторов чувствительности на основе сечений фотоионизации Скофилда [47]. Обработку и анализ спектральной информации выполняли с помощью программного обеспечения XPS Peak 4.1 [48].

Исследование каталитических свойств образцов в реакции окислительного дегидрирования этана проводили в проточной установке с *online* хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси на хроматографе Цвет-500 (Россия) с использованием детектора по теплопроводности (газ-носитель – гелий, поток газа-носителя – 3.2 л/ч, температура детектора – 250°C) и 2-х колонок (длина 2 м, внешний диаметр 4 мм), заполненных Porapak Q и молекулярными ситами СаА. На первой колонке при комнатной температуре разделяли  $CO_2$ , этан и этилен, на второй – кислород, азот и СО. Эксперименты осуществляли в неподвижном слое катализатора в трубчатом реакторе с коаксиально расположенным термпарным карманом, при атмосферном давлении, составе исходной реакционной смеси (об. %)  $C_2H_6 : O_2 : N_2 = 10 : 10 : 80$  и температуре 400–450°C на фракции катализатора 0.25–0.50 мм. Скорость потока реакционной смеси ( $U$ , л/с) варьировали от  $8.33 \times 10^{-4}$  до  $4.44 \times 10^{-3}$  л/с, время контакта – от 0.5 до 15.0 с. Отсутствие гомогенного окисления в указанном температурном интервале подтверждено опытами с пустым реактором.

Конверсию этана ( $X$ , %) и селективность ( $S_i$ , %) образования продуктов реакции (этилена и оксидов углерода) рассчитывали, как в работе [3]:

$$X = \frac{C_{C_2H_6}^0 - C_{C_2H_6}}{C_{C_2H_6}^0} \times 100,$$

где  $C_{C_2H_6}^0$  и  $C_{C_2H_6}$  – концентрации этана (моль/л) в исходной и конечной реакционных смесях соответственно.

$$S_i = \frac{\frac{1}{n_i} C_i}{\sum_i \frac{1}{n_i} C_i} \times 100,$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -компонента (моль/л) в конечной реакционной смеси;  $n_i$  – стехиометрический коэффициент.

Выход этилена ( $B$ , %) вычисляли по уравнению:

$$B = \frac{(S_{C_2H_4} X)}{100}.$$

Баланс по углероду во всех проведенных экспериментах составлял  $98 \pm 2\%$ .

Для сравнения активности катализаторов, скорости превращения этана  $W_1$  и образования этилена  $W_2$  (моль  $m^{-2}c^{-1}$ ) при конверсии этана 10% рассчитывали по формулам:

$$W_1 = \frac{(C_{C_2H_6}^0 - C_{C_2H_6})U}{S_{уд}m},$$

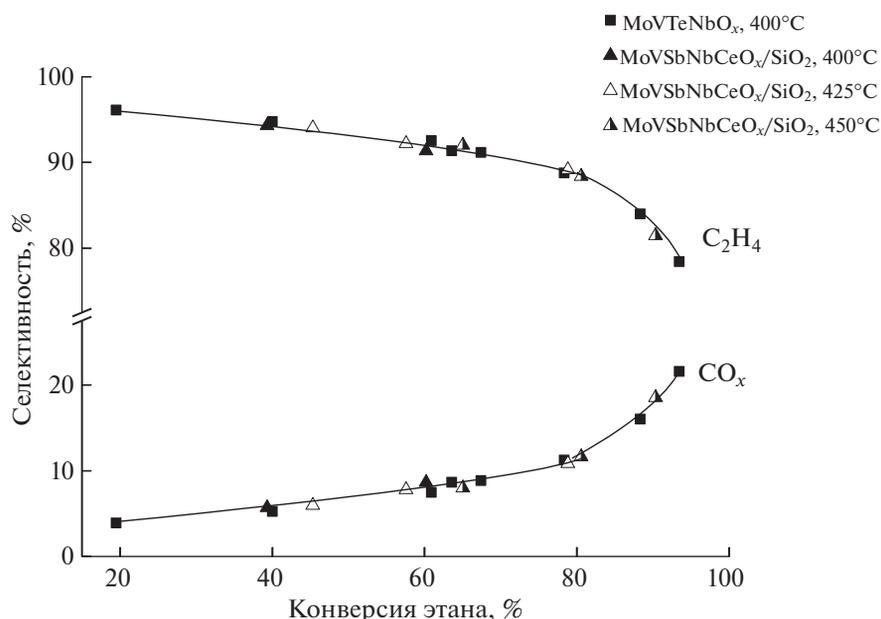
$$W_2 = \frac{W_1 S_{C_2H_4}}{100},$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность ( $m^2/g$ );  $m$  – вес катализатора (г).

В дополнение к вышеприведенным данным также были вычислены скорости реакции ( $W_1$  и  $W_2$ ), отнесенные к 1 г катализатора и 1 г активного компонента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа состав полученного катализатора соответствует расчетному: 50 мас. % ( $Mo_1V_{0.25}Sb_{0.23}Nb_{0.08}Ce_{0.01}O_x$ )/50 мас. %  $SiO_2$ . Как показывают результаты исследования каталитических свойств синтезированного образца  $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$  в реакции ОДЭ, продуктами превращения этана являются только этилен и оксиды углерода СО и  $CO_2$ . На рис. 1 приведены зависимости селективности образования этилена и оксидов углерода от конверсии этана для приготовленного в настоящей работе  $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$  и, в качестве сравнения, для одного из лучших Те-содержащих катализаторов  $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$  [3, 16, 31]. Как видно из рисунка в изученном температурном интервале селективности по этилену и продуктам полного окисления для этих катализаторов одинаковы. Так, при конверсии этана, равной 60%, селективность по этилену в присутствии обоих катализаторов составляет 92%. Следует отметить, что, как и для  $MoVTeNbO_x$ -катализатора [49], зависимости селективностей по продуктам реакции от конверсии этана на катализаторе  $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$  не изменяются при варьировании температуры в интервале 400–450°C. На обоих катализаторах, максимальный выход этилена достигает 74% при конверсии этана 91% и селективности по этилену 81.5%.



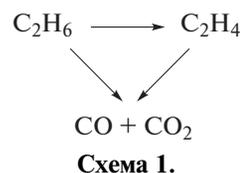
**Рис. 1.** Зависимость селективностей образования этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и оксидов углерода ( $\text{CO}_x$ ) от конверсии этана для катализаторов  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  (треугольники) и  $\text{MoVTeNbO}_x$  (квадраты) при температурах реакции 400–450°C.

На рис. 2. для исследуемого образца  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  приведены зависимости скоростей расходования этана ( $W_1$ ) и образования этилена ( $W_2$ ) при температурах 400, 425 и 450°C. Для сравнения представлены аналогичные характеристики для  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализатора. Видно, что в случае  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  скорости  $W_1$  и  $W_2$ , рассчитанные на 1 м<sup>2</sup> поверхности катализатора, значительно меньше таковых для  $\text{MoVTeNbO}_x$ -системы даже при температуре 450°C. В то же время скорости  $W_1$  и  $W_2$ , отнесенные к 1 г катализатора, для полученного в настоящей работе Sb-содержащего образца при 450°C даже несколько выше по сравнению с соответствующими показателями для Te-содержащего катализатора при 400°C. В интервале температур 400–450°C скорости общего превращения этана и образования этилена в расчете на 1 г активного компонента на  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторе выше по сравнению с таковыми на  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализаторе.

На рис. 3 показаны зависимости конверсии этана и селективностей образования продуктов реакции при 450°C в присутствии катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  при его длительной работе. Видно, что каталитические свойства не ухудшаются в течение 36 ч, что свидетельствует о достаточно хорошей стабильности катализатора в условиях реакционной смеси.

Из рис. 1 видно, что с увеличением конверсии этана селективность по этилену постепенно снижается, а селективность по CO и CO<sub>2</sub> возрастает. Такой вид зависимости позволяет описать про-

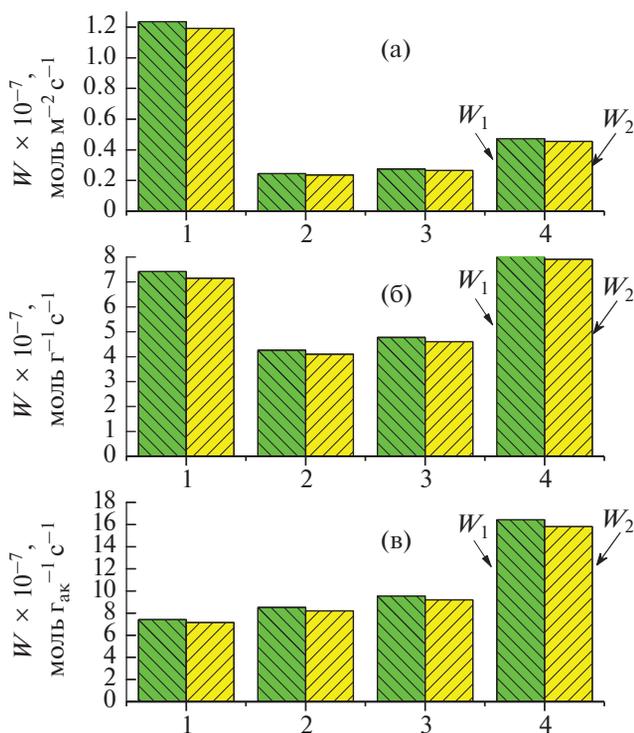
цесс окислительного дегидрирования этана на катализаторе  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  последовательно-параллельной схемой (схема 1) [16, 31, 50]:



Согласно этой схеме этилен и оксиды углерода образуются как непосредственно из этана, так и при доокислении этилена. Экстраполяция кривой зависимости селективности по этилену в точку нулевой конверсии этана позволяет оценить долю этилена, образующегося из этана. На катализаторе  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  эта величина составляет 96.0%.

Таким образом, сравнение каталитических свойств Sb-содержащего катализатора 50 мас. %  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x/50$  мас. %  $\text{SiO}_2$  со свойствами известного Te-содержащего катализатора  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$  при температурах 400–450°C показывает, что полученный в настоящей работе катализатор характеризуется достаточно высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.

Синтезированный катализатор  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  имеет достаточно развитую пористую структуру. Его удельная поверхность составляет 15.7 м<sup>2</sup>/г, что существенно больше, чем поверхность  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализатора, величина которой не более 5–6 м<sup>2</sup>/г [16, 31, 36]. Объем мезопор для



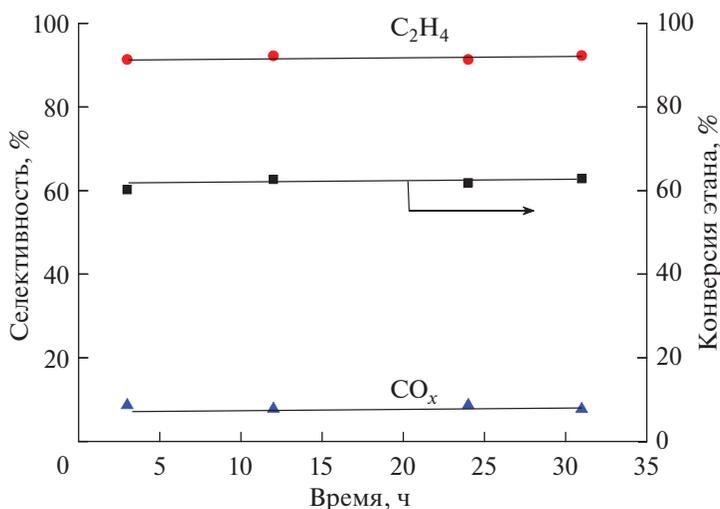
**Рис. 2.** Скорости расходования этана ( $W_1$ ) и образования этилена ( $W_2$ ) в расчете на  $1 \text{ м}^2$  поверхности катализатора (а), 1 г катализатора (б) и 1 г активного компонента (в) для катализаторов  $\text{MoVTeNbO}_x$  (1) и  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  (2, 3, 4) при конверсии этана 10% и температуре реакции 400 (1, 2), 425 (3) и 450°C (4).

$\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ -катализатора равен  $0.125 \text{ см}^3/\text{г}$ , катализатор характеризуется довольно широким распределением пор по размерам с максимумом в области 20–30 нм (рис. 4), значительно превышающим таковой для  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катали-

затора [14]. Это может быть обусловлено присутствием в  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  достаточно большого количества диоксида кремния.

На рис. 5 представлена рентгенограмма свежеприготовленного катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , прокаленного при температуре 600°C. На рентгенограмме наряду с линиями присутствующими в образце фаз, в области  $2\theta = 10^\circ\text{--}32^\circ$  четко наблюдается гало  $\text{SiO}_2$ . Поэтому ниже на том же рисунке показана рентгенограмма этого катализатора после вычета гало, а также рентгенограммы фаз М1 и М2, рассчитанные методом Ритвельда из структурных данных, приведенных в [22, 26]. На рентгенограмме исследуемого образца четко виден интенсивный пик в области  $2\theta = 22.20^\circ$ , соответствующий фазе М1, и пик в области  $2\theta = 36.1^\circ$ , относящийся к фазе М2, а также другие пики, характерные для этих фаз. Пиков, принадлежащих к иным кристаллическим фазам, на рентгенограмме не регистрируется. Следовательно, синтезированный катализатор  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  по фазовому составу представляет собой смесь фаз М1 и М2.

В табл. 1 представлены результаты определения методом Ритвельда содержания фаз М1 и М2 в образце  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  и размер их кристаллов (ОКР). Содержание фаз М1 и М2 в активном компоненте равно 71.7 и 28.3% соответственно. Учитывая, что в состав полученного катализатора входит всего 50% активного компонента, а остальная часть представляет собой  $\text{SiO}_2$ , содержание фаз М1 и М2 в катализаторе  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  составляет 35.85 и 14.15% соответственно, что существенно ниже значений этих показателей для массивного  $\text{MoVTeNbO}_x$ -катализатора [16, 31]. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что



**Рис. 3.** Влияние длительности испытания катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  при температуре 400°C на конверсию этана и селективность образования этилена и оксидов углерода.

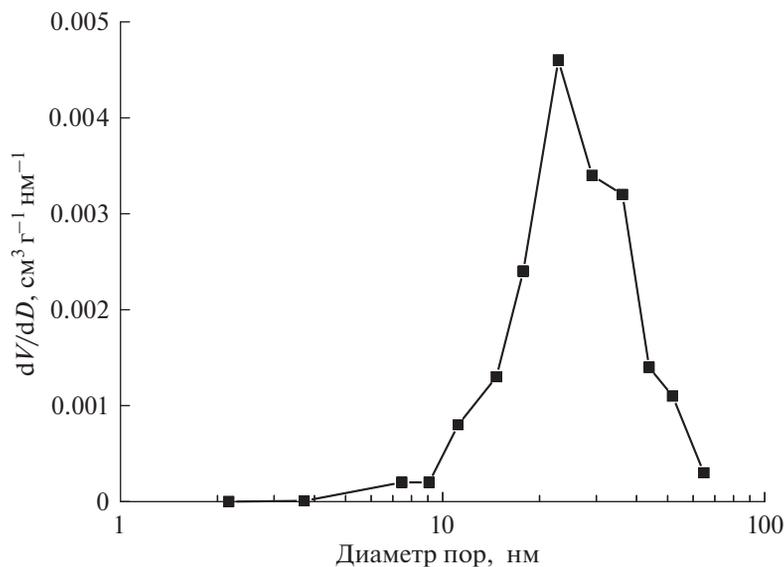


Рис. 4. Распределение мезопор по размерам для исходного прокаленного катализатора  $\text{VMoSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ .

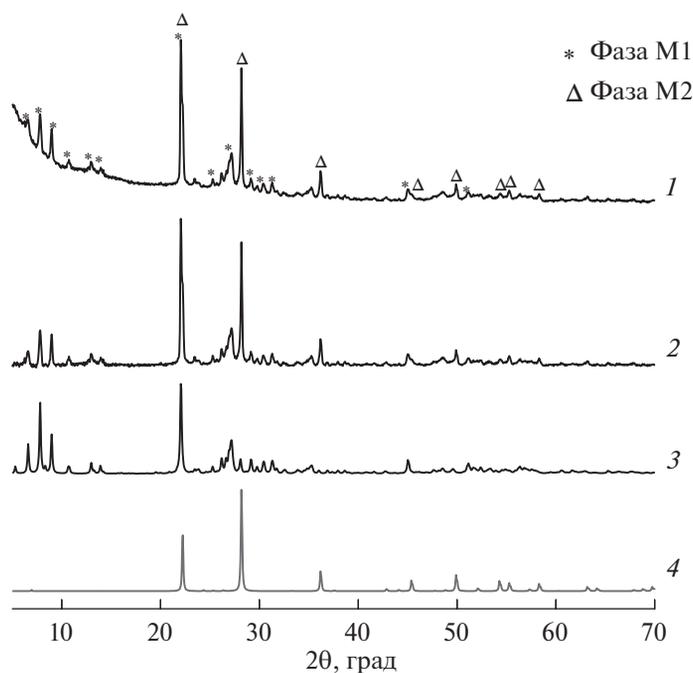


Рис. 5. Дифрактограммы образцов исходного реального катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  (1), этого же катализатора после вычета фона и гало  $\text{SiO}_2$  (2) и модельных фаз M1 (3) и M2 (4).

размер ОКР фазы M1 (35.8 нм) в катализаторе  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  гораздо меньше, чем таковой для фазы M2 (66.5 нм). Это может быть связано непосредственно с присутствием  $\text{SiO}_2$  в катализаторе. По-видимому,  $\text{SiO}_2$  уменьшает агрегацию и спекание кристаллов фазы M1 при термообработке в большей степени, чем фазы M2.

На рис. 6 приведено сравнение рентгенограмм исходного катализатора и катализатора после

длительной работы в реакционной смеси. Видно, что рентгенограммы практически идентичны, новых кристаллических фаз не появляется. В то же время согласно данным табл. 1 содержание фазы M1 повышается до 80%, а фазы M2 снижается. После длительных каталитических испытаний в фазе M1 параметры кристаллической решетки  $a$  и  $b$  несколько увеличиваются, а параметр  $c$  уменьшается; для фазы M2 наблюдается незна-

**Таблица 1.** Структурные параметры фаз М1 и М2 исходного катализатора и катализатора после работы в реакционной смеси

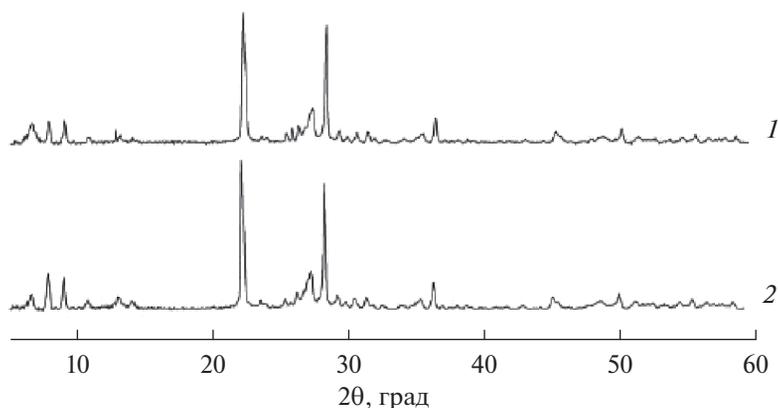
Параметры	Катализатор			
	исходный		после реакции	
	М1	М2	М1	М2
Пространственная группа	<i>Pba2</i>	<i>Pmm2</i>	<i>Pba2</i>	<i>Pmm2</i>
Параметры решетки, Å	$a = 21.1026$ $b = 26.5995$ $c = 4.0191$	$a = 12.6736$ $b = 7.2942$ $c = 3.9900$	$a = 21.1298$ $b = 26.6350$ $c = 4.0013$	$a = 12.6056$ $b = 7.3096$ $c = 4.0250$
Содержание фазы, %	71.7	28.3	80.4	19.8
Размер кристалла (ОКР), нм	35.8	66.6	29.4	70.3

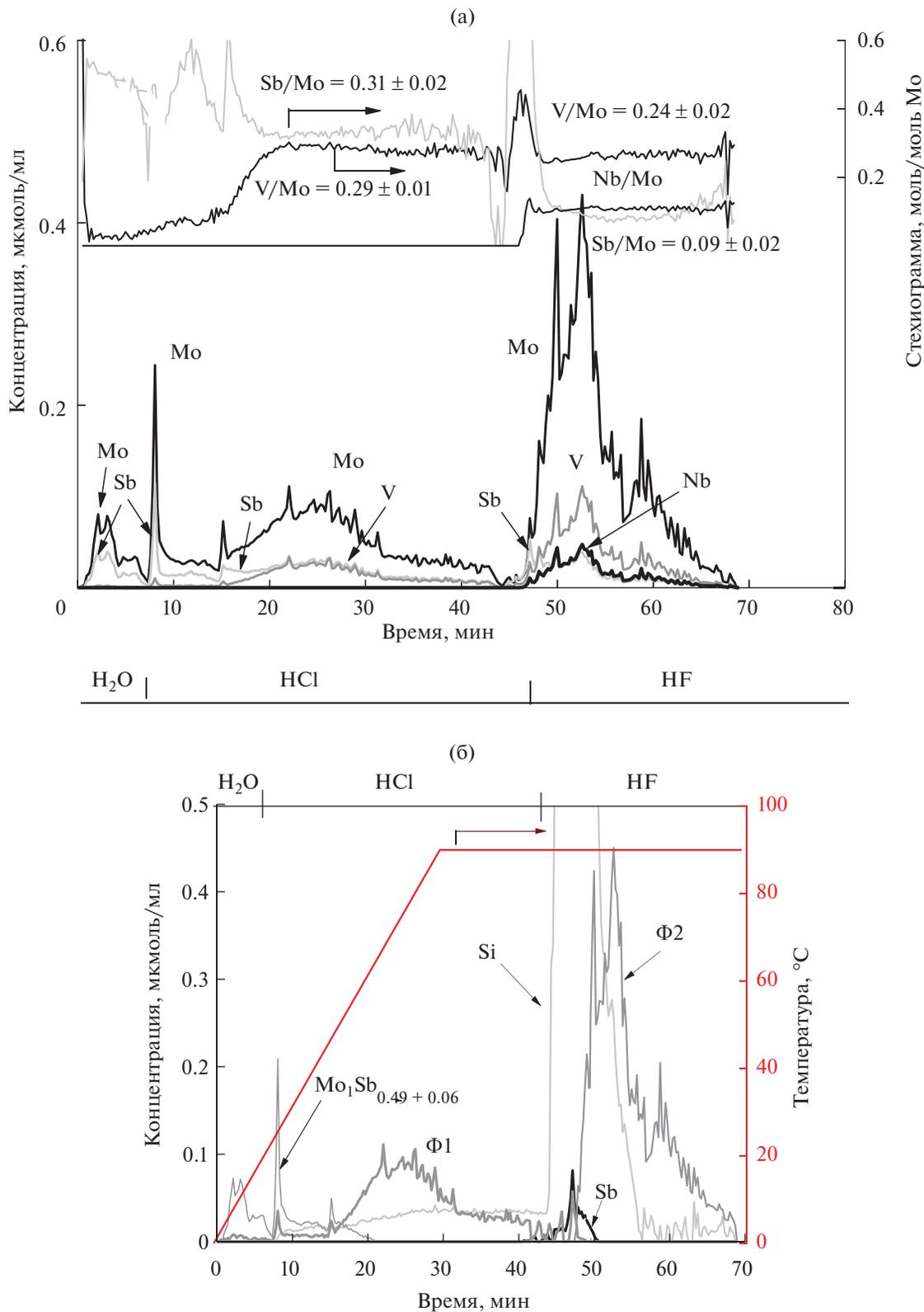
чительное уменьшение параметра  $a$  и рост параметров  $b$  и  $c$ . Размеры ОКР М1 и М2 фаз под воздействием реакционной смеси значительно не изменяются. Из сопоставления полученных данных следует, что реакционная среда не оказывает существенного влияния на фазовый состав катализатора: основные кристаллические фазы М1 и М2 сохраняются, происходят лишь некоторые изменения параметров кристаллических ячеек, что требует дальнейшего более глубокого рентгенографического исследования их структуры.

Для уточнения фазового состава катализатора и определения химического состава фаз исходный катализатор был исследован методом ДР. На рис. 7а представлены кинетические кривые растворения Mo, V, Sb и Nb и стехиограммы V/Mo, Sb/Mo, Nb/Mo от времени растворения пробы. Видно, что на стехиограмме V/Mo присутствуют два линейных участка, переходящих один в другой, с постоянными мольными отношениями  $V/Mo = 0.29 \pm 0.01$  и  $V/Mo = 0.24 \pm 0.02$ . Эти данные свидетельствуют о наличии в катализаторе двух фаз, содержащих фрагменты  $V_{0.29}Mo_1$  и  $V_{0.24}Mo_1$ . В области этих участков регистрируется еще два

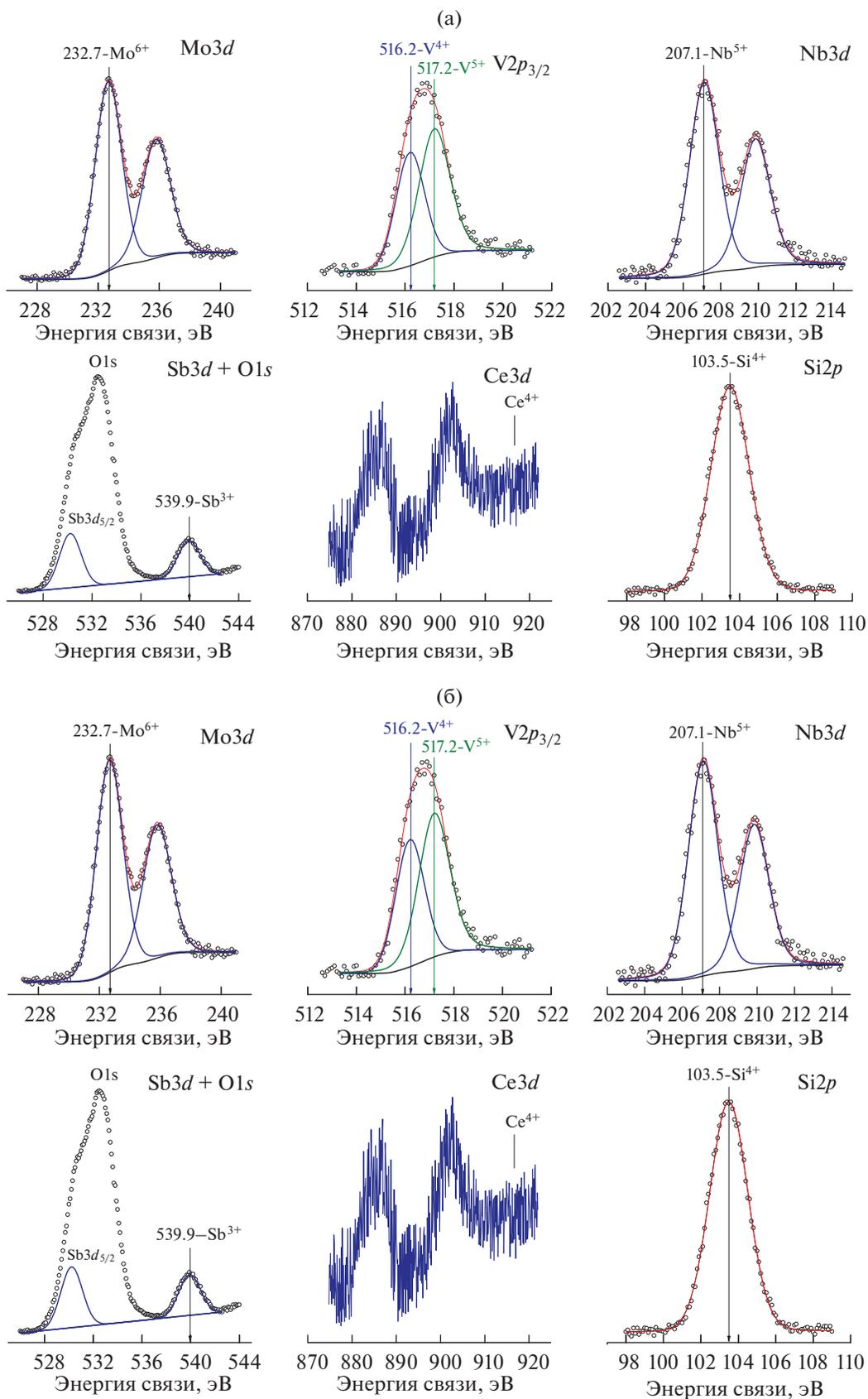
линейных участка с постоянными мольными отношениями  $Sb/Mo = 0.31 \pm 0.02$  и  $Sb/Mo = 0.09 \pm 0.02$ . Это позволяет добавить к формулам фрагментов  $V_{0.29}Mo_1$  и  $V_{0.24}Mo_1$  сурьму в соответствующих количествах:  $Mo_1V_{0.29}Sb_{0.31}$  и  $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}$ . Стехиограмма Nb/Mo в интервале времени растворения 47–70 мин (рис. 7а) имеет линейный участок, характеризующийся мольным соотношением  $Nb/Mo = 0.11 \pm 0.01$ , что доказывает наличие в составе фрагмента  $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}$  соответствующего количества ниобия –  $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}Nb_{0.11}$ . На рис. 7б показано растворение обнаруженных в катализаторе фаз постоянного состава:  $Mo_1V_{0.29}Sb_{0.31}$ , обозначенной как Ф1, и  $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}Nb_{0.11}$ , обозначенной как Ф2. Видно, что растворение фазы Ф1 происходит одновременно с кремнием в соляной кислоте, а Ф2 фаза растворяется одновременно с кремнием в HF. Это может говорить о стабилизации фаз Ф1 и Ф2 на поверхности диоксида кремния.

Кроме того, анализ полученных результатов свидетельствует, что после вычитания сурьмы, принадлежащей фазам Ф1 и Ф2, на кинетической кривой (рис. 7б) остаются еще две формы сурьмы.

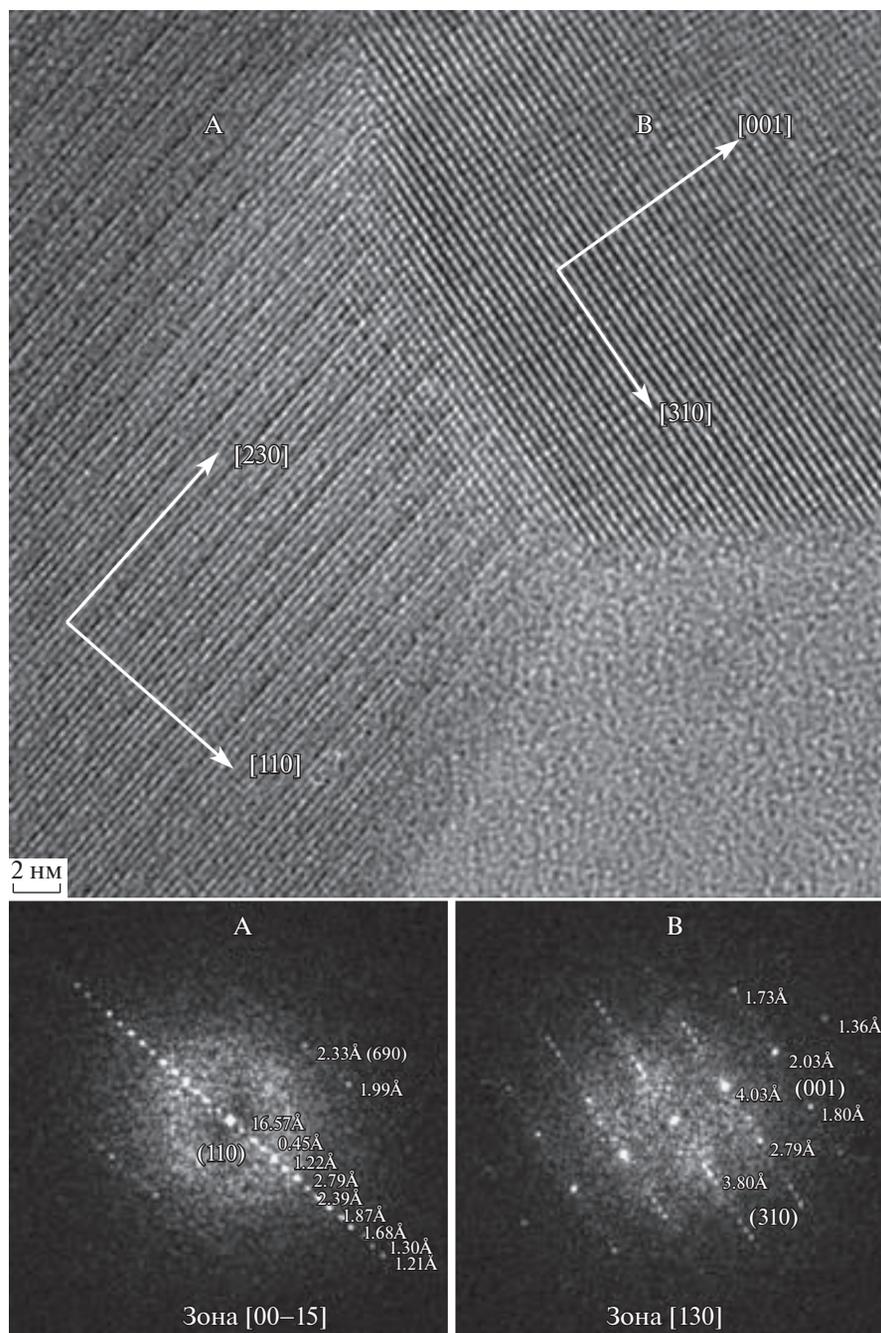
**Рис. 6.** Диффрактограммы исходного катализатора  $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$  (1) и этого же катализатора после длительной работы в реакционной смеси (2).



**Рис. 7.** Кинетические кривые растворения Mo, V, Sb, Nb и стехиограммы V/Mo, Sb/Mo, Nb/Mo (а); кинетические кривые растворения  $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49}$ , фаз  $\Phi 1$  ( $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$ ) и  $\Phi 2$  ( $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$ ) и соединений Sb и Si (б).



**Рис. 8.** РФЭ-спектры элементов на поверхности исходного катализатора  $\text{VMoSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  (а) и этого же катализатора после длительной работы в реакционной смеси (б).



**Рис. 9.** Электронно-микроскопические снимки частиц фаз M1 (A) и M2 (B) и соответствующие им Фурье-дифрактограммы.

Одна форма (1.8 отн. %) растворяется в HF и, вероятнее всего, относится к оксиду сурьмы, другая растворяется в соляной кислоте вместе с молибденом. Стехиограмма Sb/Mo переменна во времени ( $\text{Sb/Mo} = 0.49 \pm 0.06$ ), что в соответствии с принципами ДР свидетельствует об отсутствии стехиометрического соединения между Mo и Sb. Тот факт, что оба эти элемента начинают и заканчивают растворение одновременно, позволяет предположить присутствие пространственно

неоднородной фазы (7.4 отн. %) переменного состава  $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49 \pm 0.06}$ .

К сожалению, содержание церия в катализаторе определить не удалось. Церий и ниобий анализируются в монохроматоре поочередно, и сложность связана с выбором подходящей спектральной линии церия, свободной от спектральных помех, создаваемых ниобием. Чувствительные линии церия, в основном, располагаются в области

спектра 340–440 нм, которая также сильно насыщена и линиями ниобия, поэтому можно ожидать спектральное наложение линий Nb на линию Ce, которая может быть использована при его определении.

Таким образом, по данным ДР в катализаторе обнаруживается присутствие двух основных фаз Ф1 и Ф2. Сопоставление полученных результатов с данными РФА и литературными сведениями позволяет отнести фазу Ф1 к фазе М2, а фазу Ф2 – к фазе М1. Следовательно, химический состав фазы М1 (без учета содержания Ce) соответствует  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$ , а состав фазы М2 –  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$ . Соединения  $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49 \pm 0.06}$  и небольшое количество оксида Sb рентгенографически не определяются.

Анализ обзорного РФЭ-спектра Sb-содержащего катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  показал, что поверхностный состав образца соответствует заданному, никаких дополнительных химических элементов не обнаружено. Для уточнения химического состояния элементов в катализаторе и их поверхностных концентраций были проанализированы узкие спектральные регионы элементов поверхности исходного образца и образца после реакции. В исходном катализаторе (рис. 8а) в спектре  $\text{Mo}3d$  значение энергии связи  $\text{Mo}3d_{5/2}$  составляет  $232.8 \pm 0.1$  эВ, что соответствует состоянию  $\text{Mo}^{6+}$  [51, 52]. В спектре  $\text{V}2p$  пик  $\text{V}2p_{3/2}$  описывается двумя компонентами с энергиями связи  $516.2 \pm 0.1$  и  $517.2 \pm 0.1$  эВ, которые относятся к состояниям  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$  [53–55]. Проведенные оценки показывают, что соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  на поверхности исходного катализатора равно  $\sim 0.6$ . В спектре  $\text{Nb}3d$  энергия связи пика  $\text{Nb}3d_{5/2}$  составляет  $207.1 \pm 0.1$  эВ и соответствует состоянию  $\text{Nb}^{5+}$  [56, 57]. На рис. 8а также представлен спектральный регион  $\text{Sb}3d + \text{O}1s$ . В связи с тем, что более интенсивный пик  $\text{Sb}3d_{5/2}$  перекрывается с линией  $\text{O}1s$ , идентификацию химического состояния сурьмы проводили по пику  $\text{Sb}3d_{3/2}$ . Значение энергии связи этого пика равно  $539.9 \pm 0.1$  эВ, что характерно для состояния  $\text{Sb}^{3+}$  [58, 59]. Анализ спектрального региона  $\text{Ce}3d$  показывает наличие пиков с энергией связи 886.0 эВ ( $\text{Ce}^{3+}3d_{5/2}$ ) и 901.7 эВ ( $\text{Ce}^{3+}3d_{3/2}$ ), типичных для состояния  $\text{Ce}^{3+}$ . Пики с энергией связи, характерной для состояния  $\text{Ce}^{4+}$  ( $916.6 \pm 0.2$  эВ) отсутствуют. Это указывает на то, что церий находится преимущественно в состоянии  $\text{Ce}^{3+}$  [58, 60]. Энергия связи пика  $\text{Si}2p$  (103.5 эВ) характерна для  $\text{SiO}_2$  [46].

Анализ РФЭ-спектров образца, подвергнутого испытаниям в реакционной смеси (рис. 8б) свидетельствует о том, что в катализаторе не происходит изменения валентного состояния элементов  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , но при этом уве-

личивается концентрация пятивалентного ванадия: соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  возрастает от 0.6 до 1.2.

На электронно-микроскопическом снимке высокого разрешения Sb-содержащего катализатора (рис. 9) отчетливо видно два типа частиц (А и В) с хорошо упорядоченной кристаллической структурой. Согласно Фурье-дифрактограмме, полученной с этого изображения, кристаллическая структура частицы А соответствует фазе М1, а кристаллическая структура частицы В достоверно может быть отнесена к фазе М2 [26]. На электронно-микроскопическом снимке также четко регистрируется образование когерентной межфазной границы между микрокристаллами фаз М1 и М2. Можно предположить, что Ce в небольших количествах может быть стабилизирован в области межфазной границы, образованной микрокристаллами фаз М1 и М2. Отметим, что данный тип межфазной границы является основной микроструктурной особенностью структурного устройства синтезированного катализатора  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , и ранее в катализаторах такого типа она не наблюдалась. Вопрос о структурной модели границы будет изучен в наших дальнейших работах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что использование Sb вместо Te позволяет получать достаточно эффективные и стабильные катализаторы для процесса окислительного дегидрирования этана в этилен. Так, на катализаторе 50 мас. %  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x/50$  мас. %  $\text{SiO}_2$ , приготовленном в настоящей работе, выход этилена составляет 74% (селективность по этилену – 81.5% и при конверсии этана – 91.0%). На сегодняшний день это лучший из известных в литературе показателей для Sb-содержащих катализаторов в ОДЭ. Катализатор длительное время устойчиво работает в условиях реакционной среды без изменения фазового состава и ухудшения каталитических свойств.

Катализатор может быть приготовлен смешением водных растворов парамолибдата аммония, метаванадата аммония, нитрата церия,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и оксалата ниобия при 50–80°C с последующей распылительной сушкой суспензии и прокаливанием в токе гелия при 350 и 600°C в течение 2 ч.

В основном катализатор представляет собой смесь оксидных фаз с орторомбической М1 и гексагональной М2 кристаллической структурой в количестве 71.7 и 28.3%. По данным метода ДР химический состав фазы М1 соответствует  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$ , а состав фазы М2 –  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$ . Кроме того в катализаторе присутствует небольшое количество аморфного молибден-сурьмяного соединения. По данным РФЭС основные эле-

менты в катализаторе находятся в валентных состояниях Mo<sup>6+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>, которые не меняются под воздействием реакционной среды. Наблюдается лишь повышение концентрации пентавалентного ванадия: соотношение V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> увеличивается от 0.6 до 1.2.

Характерной особенностью Sb-содержащего катализатора является формирование межфазной границы между кристаллами М1 и М2, выявленное методом ПЭМВР. Предположительно, это может привести к образованию активного состояния в катализаторе, обеспечивающего улучшенные каталитические свойства. Окислительно-восстановительные свойства катализатора в области межфазной границы могут отличаться от таковых для чистых фаз М1 и М2.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Гаврилову и А.В. Ищенко за помощь в экспериментальной работе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках бюджетного проекта Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baroi G., Gaffney A.M., Fushimi R. // Catal. Today. 2017. V. 298. P. 138.
2. Valente J.S., Armendariz-Herrera H., Quintana-Solorzano R., Angel P., Nava N., Masso A., Lopez Nieto J.M. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 1292.
3. Бондарева В.М., Кардаш Т.Ю., Ищенко Е.В., Соболев В.И. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 38. (Bondareva V.M., Kardash T.Yu., Ishchenko E.V., Sobolev V.I. // Catal. Ind. 2015. V. 7. P. 104.)
4. Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Imai T., Pujado P.R. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. P. 397.
5. Cavani F., Trifirò F. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 307.
6. Xie Q., Chen L., Weng W., Wan H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240. P. 191.
7. Valente J.S., Quintana-Solorzano R., Armendariz-Herrera H., Barragan-Rodríguez G., Lopez Nieto J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1775.
8. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 133.
9. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. // Chem. Commun. 2002. P. 1906.
10. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. Pat. 03/064035 A1 WO, 2003.
11. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. Pat. 7319179 B2 US, 2008.
12. Solsona B., Vazquez M.I., Ivars F., Dejoz A., Concepcion P., Lopez Nieto J.M. // J. Catal. 2007. V. 252. P. 271.
13. Nguyen T.T., Burel L., Nguyen D.L., Pham-Huu C., Millet J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433. P. 41.
14. Nguyen T.T., Aouine M., Millet J.M.M. // Catal. Commun. 2012. V. 21. P. 22.
15. Botella P., Garcia-Gonzalez E., Dejoz A., Lopez Nieto J.M., Vazquez M., Gonzalez-Calbet J. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 428.
16. Ishchenko E.V., Kardash T.Y., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Sobolev V.I., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 514. P. 1.
17. McCain J.H. Pat. 5524236 US, 1985.
18. Nguyen T.T., Deniau B., Delichere P., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 1152.
19. Baca M., Millet J.M.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 279. P. 67.
20. Murayama H., Vitry D., Ueda W., Fuchs G., Anne M., Dubois J.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 318. P. 137.
21. DeSanto P., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Top. Catal. 2003. V. 23. P. 23.
22. DeSanto P.J., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Z. Crystallogr. 2004. V. 219. P. 152.
23. Sadakane M., Yamagata K., Kodato K., Endo K., Toriumi K., Ozawa Y., Ozeki T., Nagai T., Matsui Y., Sakaguchi N., Pyrz W.D., Buttrey D.J., Blom D.A., Vogt T., Ueda W. // Angew. Chem. 2009. V. 48. № 21. P. 3782.
24. Aouine M., Dubois J.L., Millet J.M.M. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4775.
25. Deniau B., Millet J.M.M., Loidanta S., Christin N., Dubois J.L. // J. Catal. 2008. V. 260. P. 30.
26. Li X., Buttrey D.J., Blom D.A., Vogt T. // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 614.
27. Wagner J.B., Timpe O., Hamid F.A., Trunschke A., Wild U., Su D.S., Widi R.K., Hamid S.B.A., Schlögl R. // Top. Catal. 2006. V. 38. P. 51.
28. Hävecker M., Wrabetz S., Kröhnert J., Csepei L.-I., Naumann R., Kolen'ko Y.V., Girgsdies F., Schlögl R., Trunschke A. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 48.
29. Lopez Nieto J.M., Botella P., Concepción P., Dejoz A., Vázquez M.I. // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 241.
30. Oliver J.M., López Nieto J.M., Botella P., Mifsud A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 257. P. 67.
31. Kardash T.Yu., Lazareva E.V., Svintsitskiy D.A., Ishchenko A.V., Bondareva V.M., Neder R.B. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 35903.
32. Deniau B., Nguyen T.T., Delichere P., Safonova O., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 1952.
33. Ivars F., Solsona B., Hernandez S., Lopez-Nieto J.M. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 260.
34. Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I., Lunin V.V., Koklin A.E., Finashina E.D., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. P. 1132.
35. Chu B., Truter L., Nijhuis T.A., Cheng Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 498. P. 99.

36. *Ishchenko E.V., Gulyaev R.V., Kardash T.Yu., Ishchenko A.V., Gerasimov E.Yu., Sobolev V.I., Bondareva V.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 534. P. 58.
37. *Yun Y.S., Lee M., Sung J., Yun D., Kim T.Y., Park H., Lee K.R., Song C.K., Kim Y., Lee J., Seo Y.J., Song I.K., Yi J.* // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 554.
38. *Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu., Lazareva E.V., Sarayev A.A., Derevyannikova E.A., Vorokhta M., Šmíd B., Bondareva V.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 141.
39. *Zenkovets G.A., Bondareva V.M., Shutilov A.A., Ivanova G.G., Shadrina L.A., Sobolev V.I.* Пат. 2552984 С1, Ru, 2015.
40. *Andrushkevich T.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Ischenko E.V., Kramov M.I., Kaichev V.V.* // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 506. P. 109.
41. *Ischenko E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Plyasova L.M., Ischenko A.V., Kardash T.Yu., Dovlitova L.S.* // Cat. Ind. 2010. № 2. P. 291.
42. Topas 4.3. Bruker AXS. Germany. 2015.
43. Database: Inorganic Crystal Structure Database, ICSD. In Release 2008. Fashionformationszentrum Karlsruhe D #8211 1754 Eggenstein #8211 Leopoldshafen, Germany, 2008.
44. *Малахов В.В., Васильева И.Г.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370.
45. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473. (*Malakhov V.V., Boldy'reva N.N., Vlasov A.A., Dovlitova L.S.* // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 5. P. 458).
46. *Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp.: Eden. Prairie, MN, 1992.
47. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
48. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
49. *Бондарева В.М., Ищенко Е.В., Шадрина Л.А., Соболев В.И.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 36. (*Bondareva V.M., Ishchenko E.V., Shadrina L.A., Sobolev V.I.* // Catal. Ind. 2016. V. 8. P. 112.)
50. *Gärtner C.A., Van Veen A.C., Lercher J.A.* // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196.
51. *Sanders A.F.H., De Jong A.M., De Beer V.H.J., Van Veen C.A., Niemantsverdriet J.W.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 380.
52. *Saih Y., Segawa K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 353. P. 258.
53. *Demeter M., Neumann M., Reichelt W.* // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 41.
54. *Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G.B., De Gryse R.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2004. V. 135. P. 167.
55. *Sawatzky G.A., Post D.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1546.
56. *Farahani M.D., Dasireddy V.D.B.C., Friedrich H.B.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 2059.
57. *Xue J., Wang R., Zhang Z., Qiu S.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 16519.
58. *He G.-H., Liang C.-J., Ou Y.-D., Liu D.-N., Fang Y.-P., Xu Y.H.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 2244.
59. *Li L., Zhang Y.X., Fang X.S., Zhai T.Y., Liao M.Y., Wang H.Q., Li G.H., Koide Y., Bando Y., Golberg D.* // Nanotechnol. 2011. V. 22. P. 165704.
60. *Xu J., Overbury S.H.* // J. Catal. 2004. V. 222. P. 167.

## Properties of the Multicomponent MoVSbNbCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

**G. A. Zenkovets<sup>1,\*</sup>, A. A. Shutilov<sup>1</sup>, V. M. Bondareva<sup>1</sup>, L. S. Dovlitova<sup>1</sup>, V. I. Sobolev<sup>1</sup>, A. S. Marchuk<sup>1</sup>, S. V. Tsybulya<sup>1</sup>, and I. P. Prosvirin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva St. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*\*e-mail: zenk@catalysis.ru*

The multicomponent oxide catalyst MoVSbNbCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> with a high catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene was prepared by spray drying a suspension of aqueous solutions of the starting components followed by heat treatment in He at 350 and 600°C. At a temperature of 400–450°C in a wide range of the ethane conversion, the catalyst is characterized by a sufficiently high activity and selectivity for ethylene. The maximum yield of ethylene on the catalyst is 74% (the conversion of ethane is 91%, the selectivity of ethylene is 81.5%) which significantly exceeds the yield of the known from literature Sb-containing catalysts. The catalyst stably works for a long time under the reaction conditions without changing the phase composition and deteriorating the catalytic characteristics. It has been shown that the catalytic properties of the obtained catalyst are comparable to those of one of the best MoVTeNbO<sub>x</sub> catalysts in this process. However, the use of Te-containing catalyst is limited by the high toxicity and volatility of tellurium during its preparation and operation. According to the results of X-ray phase analysis, the main components of the catalyst are phases M1 and M2, stabilized on the SiO<sub>2</sub> surface. The HRTEM data show that the structural feature of the catalyst is the presence of an interface boundary formed by crystals of the M1 and M2 phases intergrown coherently.

**Keywords:** ethane oxidative dehydrogenation to ethylene, catalyst MoVSbNbCeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, microstructure