

УДК 544.478-03+546.776+546.881.5

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГАДОЛИНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ АКТИВНОЙ ФАЗЫ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

© 2022 г. Г. А. Зенковец<sup>а, \*</sup>, А. А. Шутилов<sup>а</sup>, В. М. Бондарева<sup>а</sup>, В. И. Соболев<sup>а</sup>, И. П. Просвирин<sup>а</sup>, Е. А. Супрун<sup>а</sup>, А. В. Ищенко<sup>а</sup>, А. С. Марчук<sup>а</sup>, С. В. Цыбуля<sup>а</sup>, В. Ю. Гаврилов<sup>а</sup>  
<sup>а</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: zenk@catalysis.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

В работе исследовано влияние добавок гадолиния на морфологию, фазовый состав и каталитические свойства катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен (ОДЭ). Показано, что концентрация гадолиния оказывает значительное воздействие на его каталитические свойства. При оптимальном содержании гадолиния ( $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.01\text{--}0.015$ ) регистрируется увеличение каталитической активности и селективности по этилену: при температуре  $400^\circ\text{C}$  выход этилена достигает 72% при конверсия этана более 91% и селективности образования этилена выше 79%. По данным рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии основным компонентом катализатора является фаза М1, стабилизированная как внутри, так и на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ . Модифицирование катализатора гадолинием существенно влияет на морфологию частиц фазы М1. При оптимальном содержании гадолиния при термообработке в основном формируются частицы фазы М1 игольчатой морфологии с выходящей на поверхность наиболее развитой плоскостью [001], проявляющие максимально высокую активность в ОДЭ. Частицы фазы М1 данной морфологии главным образом стабилизированы внутри пористых сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , что предотвращает их сильную агломерацию и спекание. Меньшая доля частиц фазы М1 тарельчатой морфологии, характеризующихся более низкой каталитической активностью, так же как и частицы фазы М2, стабилизируются на внешней поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ . В катализаторе, не содержащем добавки Gd, в основном формируются частицы фазы М1 тарельчатой морфологии, что приводит к снижению активности катализатора. Полученный катализатор длительное время устойчиво работает в реакционной среде без ухудшения свойств.

**Ключевые слова:** окислительное дегидрирование этана, катализатор  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$ , содержание гадолиния, морфология фазы М1

DOI: 10.31857/S0453881122060181

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение этилена прямым окислительным дегидрированием этана яв-

ляется перспективным направлением. Это один из наиболее многообещающих способов производства этилена с использованием природного газа, обеспечивающий значительное преимущество в энергоэффективности по сравнению с традиционными паровым пиролизом и каталитическим крекингом [1–6]. Согласно литературным данным наиболее эффективны для этого процесса многокомпонентные катализаторы  $\text{MoVTe(Sb)NbO}_x$  [1–16]. Так, на лучших Te-содержащих катализаторах  $\text{MoVTeNbO}_x$  при температуре  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  достигается достаточно высокий выход этилена – 72–76% [2, 3, 9, 13–18]. Из литературы известно, что многочисленные Sb-катализаторы  $\text{MoVSbNbO}_x$  менее активны и селективны в образовании этилена по сравнению с

**Сокращения и обозначения:** ОДЭ – окислительное дегидрирование этана в этилен; РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия; EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;  $\tau$  – время контакта;  $X$  – конверсия этана;  $S_1$  – селективность образования продукта;  $B$  – выход этилена;  $C$  – концентрация;  $U$  – скорость потока реакционной смеси;  $m$  – вес катализатора;  $W_1$  – скорость превращения этана;  $W_2$  – скорость образования этилена;  $S_{\text{ВЕТ}}$  – величина удельной поверхности;  $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор;  $V_s$  – объем мезопор;  $D_{\text{mes}}$  – преобладающий диаметр мезопор;  $V_{\text{mac}}$  – объем макропор;  $D_{\text{mac}}$  – диаметр макропор.

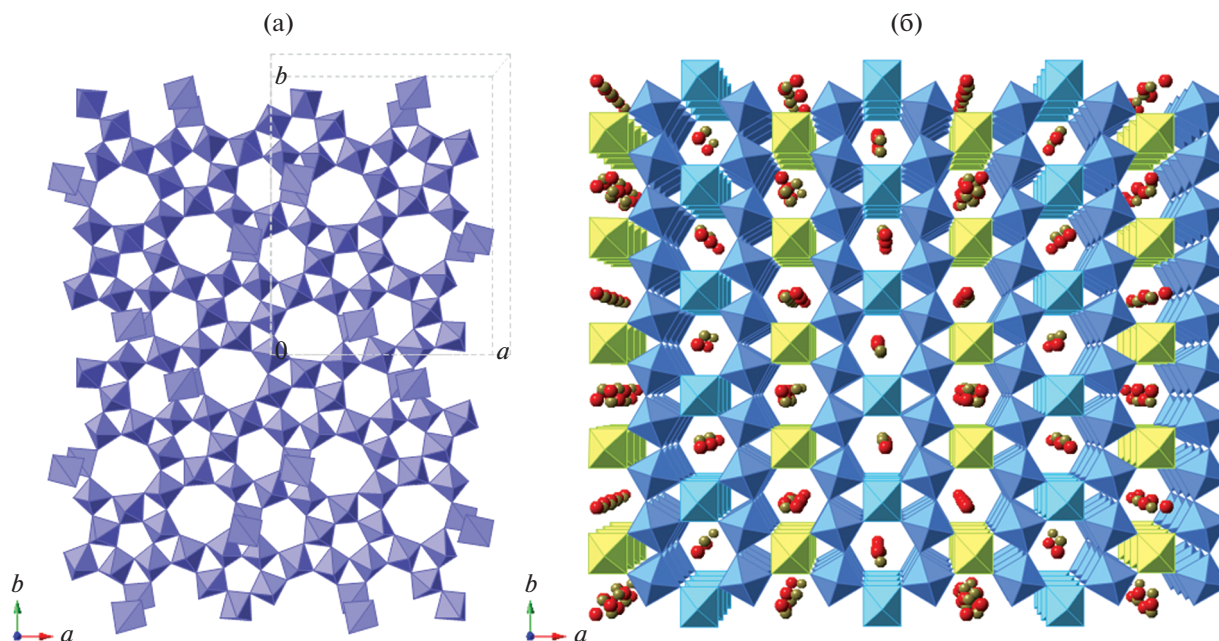


Рис. 1. Структурные модели орторомбической M1 (а) и гексагональной M2 (б) фаз вдоль направления [001].

Те-содержащими. Так, на одном из лучших Sb-катализаторов  $\text{MoVSbNbCaO}_x$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  выход этилена составляет 52% [19–21].

Однако в наших недавних работах [22, 23] были синтезированы Sb-содержащие катализаторы  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ , модифицированные добавками оксида Ce, обеспечивающие при температуре  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  выход этилена 74%. В одинаковых условиях реакционной среды они демонстрируют каталитические свойства, близкие к таковым одного из самых эффективных Те-катализаторов [2, 13, 14]. Катализатор содержит орторомбическую (M1) и гексагональную (M2) кристаллические фазы в количестве около 70 и 30% соответственно [22]. Как показано в [12, 15, 24–30], в  $\text{MoVTe(Sb)NbO}_x$  фаза M1 (пространственная группа *Pba2*) имеет слоистую структуру, образованную сетями октаэдров  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Mo, V}$ ), соединенных вершинами, которые, накладываясь трансляционно друг на друга в направлении [001], формируют пентагональные, гексагональные и гептагональные каналы, проходящие через всю структуру фазы M1. В структуре M1 сети октаэдров образуют в слое пентагональные, гексагональные и гептагональные кольца октаэдров (рис. 1а). Считается, что ниобий стабилизируется в пентагональных каналах, в то время как теллур или сурьма – в гексагональных каналах. Фаза M2 имеет структуру гексагональной бронзы (пространственная группа *P6mm*), в которой катионы в октаэдрическом кислородном окружении образуют каркас с гексагональными каналами, в которых расположены атомы Те или Sb (рис. 1б).

В литературе отмечается, что основным недостатком использования Те-содержащих каталитических систем  $\text{MoVTeNbO}_x$  в ОДЭ является высокая летучесть теллура. При термообработке в инертной среде, а также в процессе каталитической реакции происходит частичное восстановление соединений теллура до металлического состояния, что приводит к его последующей сублимации из катализатора, разрушению кристаллической структуры катализаторов и ухудшению их каталитических свойств [1, 2, 13, 14, 31, 32].

В настоящее время большое внимание уделяется улучшению каталитических характеристик систем, в состав которых входит Sb, в реакции ОДЭ. В связи с этим изучение влияния модифицирования Sb-содержащих катализаторов  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$  добавками различной природы на их физико-химические и каталитические свойства представляется актуальным. В настоящей работе были синтезированы и исследованы новые многокомпонентные системы  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$ , характеризующиеся высокой каталитической активностью в реакции ОДЭ. Исследовано влияние концентрации модифицирующей добавки Gd на физико-химические и каталитические свойства образцов. Определен оптимальный химический состав, обеспечивающий высокую активность катализатора.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы состава 50 мас. %  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Gd}_{0-0.02}\text{O}_x/50$  мас. %  $\text{SiO}_2$  готовили смешением водных растворов парамом-

либдата аммония, метаванадата аммония, трехокси сурьмы, нитрата церия,  $\text{SiO}_2$  и оксалата ниобия при температуре 50–80°C с последующей сушкой суспензии на лабораторной распылительной сушилке Mini Spray Dryer B-290 (“Buchі Labortechnik AG”, Швейцария) при температуре 105°C. Полученные порошки таблетировали и прокаливали в токе Ag при 350°C в течение 2 ч, а затем при 600°C в течение 2 ч. Для приготовления катализаторов использованы 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 гадолия  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“Acros Organics”, США), оксалат ниобия, который синтезировали из пентахлорида ниобия  $\text{NbCl}_5$  (“Acros Organics”, США) по методике, приведенной в [33], золь  $\text{SiO}_2$  (“Nalco-2327”, США).

Химический состав прокаленного катализатора определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре OPTIMA 4300 DV (“Perkin Elmer”, США) [34].

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия) с монохроматическим  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Рентгенограммы снимали в режиме сканирования в области  $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и накоплением в каждой точке 3 с. Для детектирования сигнала использовали многоканальный детектор LynxEye. Количественный фазовый анализ выполняли методом Ритвелда с помощью программного пакета TOPAS v.4.2 [35], применяя структурные параметры, приведенные в [37], и базы структурных данных ICSD [36].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS (Германия) с анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и монохроматором FOCUS-500 (излучение  $\text{AlK}$ ,  $h = 1486.74$  эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована с использованием уровней положений пиков  $\text{Au}4f_{7/2}$  ( $E_{\text{св}} = 84.0$  эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  ( $E_{\text{св}} = 932.67$  эВ). Энергию связи калибровали по положению пика  $\text{C}1s$  ( $E_{\text{св}} = 284.8$  эВ), соответствующего углеводородным отложениям на поверхности образца [37]. 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 [38]. Обработку и анализ спектральных данных выпол-

няли с помощью программного обеспечения XPS Peak 4.1 [39].

Пористую структуру катализаторов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 К на приборе DigiSorb-2600 (“Micromeritics”, США) и методом ртутной порометрии на приборе AutoPore IV 9500 (“Micromeritics”, США). Катализаторы предварительно тренировали в вакууме при температуре 200°C и давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 5 ч. Распределение мезопор по размерам и преобладающий размер пор рассчитывали классическим методом Баррета–Джойнера–Халенды (BJH). Величины суммарного объема пор ( $V_2$ ) и распределение макропор по размерам были получены из данных ртутной порометрии.

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи микроскопа Regulus SU8230 FESEM (“Hitachi”, Япония) при энергии электронов пучка 2 кэВ с использованием Lower (L), Upper (U) и Top (T) детекторов, регистрирующих комбинацию вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE). Комбинация режимов регистрации электронов позволила получить микроскопические изображения в фазовом, ориентационном и топографическом контрастах. Микроскоп укомплектован энергодисперсионным спектрометром ULTIM MAX 100 (“Oxford Instruments Analytical”, Великобритания) с системой микроанализа Aztec, позволяющей выполнять качественный и количественный анализы. Микроанализ образцов проводили при энергии электронов зонда 20 кэВ.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа Themis-Z 3.1 (“Thermo Fisher Scientific”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.07 нм. Микроскоп оборудован X-FEG монохроматором и двойным CS/S корректором. Пошаговый локальный элементный энергодисперсионный рентгеновский (EDX) анализ и картирование по всем элементам были получены с помощью детектора Super-X EDS (энергетическое разрешение около 120 эВ). Образцы для исследования готовили путем ультразвукового диспергирования в этаноле с последующим нанесением суспензии на “дырчатую” углеродную пленку, закрепленную на медной сетке.

Каталитические свойства образцов в реакции окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) изучали в проточной установке с *online* хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси, который выполняли на хроматографе Цвет-500 (Россия) с использованием детектора по теплопроводности (газ носитель – гелий, по-

ток газа носителя – 3.2 л/ч, температура детектора – 250°C) и 2-х колонок (длина – 2 м, внешний диаметр – 4 мм), заполненных Рогорак-Q и молекулярными ситами СаА. На первой колонке при комнатной температуре анализировали CO<sub>2</sub>, этан и этилен, на второй – кислород, азот и СО.

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе с коаксиально расположенным термопарным карманом с неподвижным слоем катализатора (фракция 0.25–0.50 мм) при атмосферном давлении и температуре 400°C и составе исходной реакционной смеси (об. %) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 10 : 10 : 80. Время контакта (от 1.5 до 35.0 с) изменяли за счет варьирования как скорости потока реакционной смеси (от 2 до 16 л/ч), так и объема загрузки катализатора (от 4 до 20 см<sup>3</sup>). Отсутствие гомогенного окисления в указанном температурном интервале подтверждено опытами с пустым реактором.

Время контакта рассчитывали по формуле:

$$\tau(\text{с}) = \frac{V_{\text{кат}} \times 3.6}{U},$$

где  $V_{\text{кат}}$  – объем катализатора (мл),  $U$  – скорость потока исходной реакционной смеси (л/ч).

Конверсию этана ( $X$ ) и селективности ( $S_i$ ) образования продуктов реакции (этилен и оксиды углерода) определяли по [2]:

$$X(\%) = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - C_{\text{C}_2\text{H}_6}}{C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0} \times 100,$$

где  $C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$  и  $C_{\text{C}_2\text{H}_6}$  – концентрации этана в исходной и конечной реакционных смесях соответственно (моль/л).

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

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

Выход этилена ( $B$ ) рассчитывали по уравнению:

$$B(\%) = \frac{(S_{\text{C}_2\text{H}_4} X)}{100}.$$

Значения конверсии этана, селективности образования этилена и его выхода, полученные в параллельных экспериментах, воспроизводились с высокой точностью:  $\pm 1.1$ ,  $\pm 0.3$  и  $\pm 1$  отн. % соответственно (см. рис. 4). Поскольку в настоящем исследовании используется реакционная смесь, содержащая 10 об. % этана, 10 об. % кислорода и 80 об. % N<sub>2</sub>, то коэффициент изменения объема близок к 1, и им можно пренебречь при расчетах конверсии, селективностей образования продуктов и выхода этилена. Баланс по углероду во всех

экспериментах составляет  $98 \pm 2\%$ . В приведенных выше условиях на всех исследуемых катализаторах реакция протекает в кинетической области (модуль Тиле и степень использования поверхности катализаторов равны  $0.015 \pm 0.01$  и  $0.9999$  соответственно).

Для сравнения активности катализаторов удельную скорость расходования этана ( $W_1$ ) и удельную скорость образования этилена ( $W_2$ ), отнесенные к м<sup>2</sup> удельной поверхности, при конверсии этана 10% находили по уравнению:

$$W_1(\text{моль м}^{-2} \text{с}^{-1}) = \frac{(C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - C_{\text{C}_2\text{H}_6})U}{S_{\text{ВЕТ}} \times m},$$

где  $U$  – скорость потока реакционной смеси (л/с);  $S_{\text{ВЕТ}}$  – величина удельной поверхности (м<sup>2</sup>/г);  $m$  – вес катализатора (г).

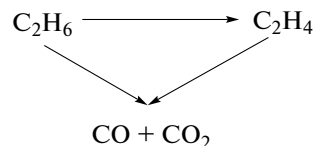
$$W_2(\text{моль м}^{-2} \text{с}^{-1}) = W_1 \frac{S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{100}.$$

Также были рассчитаны удельные скорости ( $W_1$  и  $W_2$ ), отнесенные к 1 г катализатора и 1 г активной массы катализатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа составы приготовленных катализаторов MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, MoVsbNbO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> соответствуют расчетному составу: 50 вес. % Mo<sub>1</sub>V<sub>0.24</sub>Sb<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.08</sub>Gd<sub>0.01÷0.02</sub>O<sub>x</sub>/50 вес. % SiO<sub>2</sub> и 50 вес. % Mo<sub>1</sub>V<sub>0.24</sub>Sb<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.08</sub>O<sub>x</sub>/50 вес. % SiO<sub>2</sub>.

На рис. 2 приведены зависимости селективностей образования этилена и оксидов углерода от конверсии этана для катализатора Mo<sub>1</sub>V<sub>0.24</sub>Sb<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.08</sub>Gd<sub>0–0.02</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> с разным соотношением Gd/Mo. Из рисунка видно, что во всех случаях с увеличением конверсии этана селективность по этилену постепенно снижается, а селективность по продуктам полного окисления возрастает. Согласно [3, 18, 40] такой вид зависимости позволяет описать процесс окислительного дегидрирования этана на данных катализаторах последовательно-параллельной схемой (схема 1):



**Схема 1.** Последовательно-параллельная схема описания процесса окислительного дегидрирования этана на исследуемых катализаторах.

При прямом окислительном дегидрировании этана образуется этилен, а при глубоком окислении этана и доокислении этилена – оксиды углерода. При малой конверсии этана селективность по этилену составляет 96%, при достаточно

высокой конверсии этана (>65%) селективности образования продуктов реакции зависят от содержания гадолиния в катализаторе. Следовательно, добавление гадолиния в катализатор  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$  не оказывает действия на параллельное направление протекания реакции, но значительно влияет на доокисление этилена. Это также можно видеть из рис. 3, на котором показан выход этилена в зависимости от конверсии этана.

Из рис. 3 следует, что при введении гадолиния в катализатор  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$  до соотношения  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$  при высокой конверсии этана (~90%) выход этилена увеличивается с 68 до 72%, но дальнейшее увеличение содержания Gd до  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.02$  приводит к снижению этого показателя до 66%. Полученные результаты устойчиво воспроизводимы при многократном синтезе и испытании катализаторов в данной реакции.

На рис. 4 для всех исследуемых катализаторов приведены удельные скорости превращения этана ( $W_1$ ) и образования этилена ( $W_2$ ). Можно видеть, что  $W_1$  и  $W_2$ , рассчитанные на  $1 \text{ м}^2$  поверхности, на  $1 \text{ г}$  катализатора и на  $1 \text{ г}$  активной массы катализатора, проходят через небольшой максимум в области соотношений  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.01-0.015$ . Следовательно, наибольшие активность и выход этилена регистрируются на катализаторе  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ . Как видно из рис. 5, полученный катализатор устойчиво работает в реакционной смеси при проведении длительных испытаний в течение 36 ч, сохраняя высокую активность и селективность по этилену.

На рис. 6 представлены рентгенограммы свежеприготовленных образцов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0-0.02$ , прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  в токе Ar. На этом же рисунке также показаны рентгенограммы фаз M1 и M2, рассчитанные методом Ритвельда из структурных данных, приведенных в [24, 27]. На рентгенограммах исследуемых катализаторов четко виден интенсивный пик в области  $2\theta = 22.20^\circ$ , соответствующий фазе M1, и пик в области  $2\theta = 36.1^\circ$ , относящийся к фазе M2, а также другие пики, характерные для этих фаз. Пики, принадлежащие к иным кристаллическим фазам, на рентгенограммах не регистрируются. Наряду с пиками присутствующих в образцах фаз M1 и M2 в области  $2\theta = 18^\circ-25^\circ$  на рентгенограммах всех образцов наблюдается гало  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, по своему фазовому составу полученные катализаторы  $\text{MoVSbNbGd}_{0-0.02}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  представляет собой смесь кристаллических фаз M1 и M2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что содержание фаз M1 и M2 в активном компоненте катализатора, не содержащего гадолиний, составляет 77 и 23% соответственно. При введении в катализатор Gd до соотношения  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015-0.02$

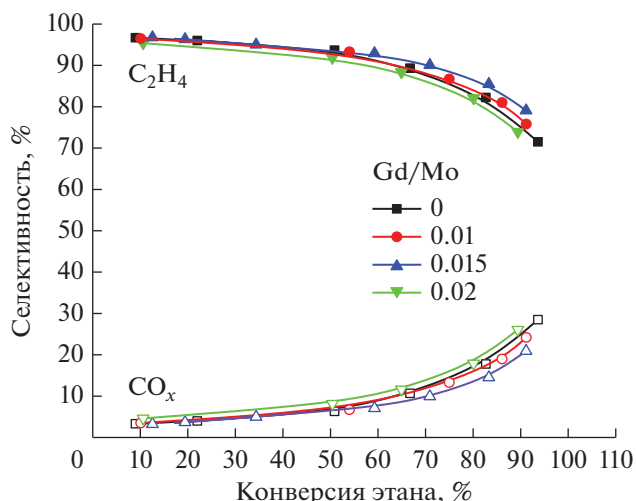


Рис. 2. Зависимости селективностей образования этилена и продуктов полного окисления ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) от конверсии этана для катализаторов  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Gd}_{0-0.02}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  с различным соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo}$ .

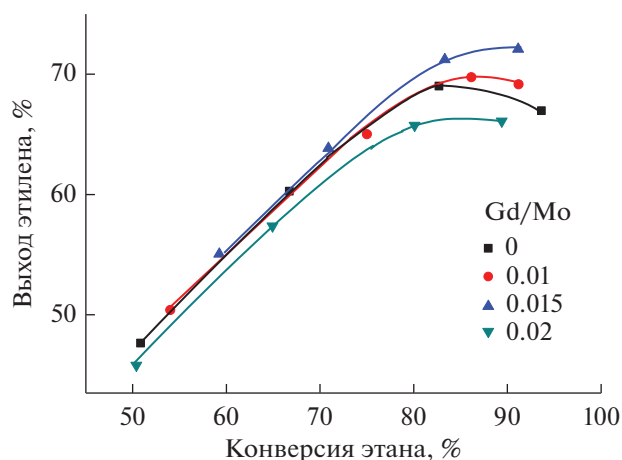
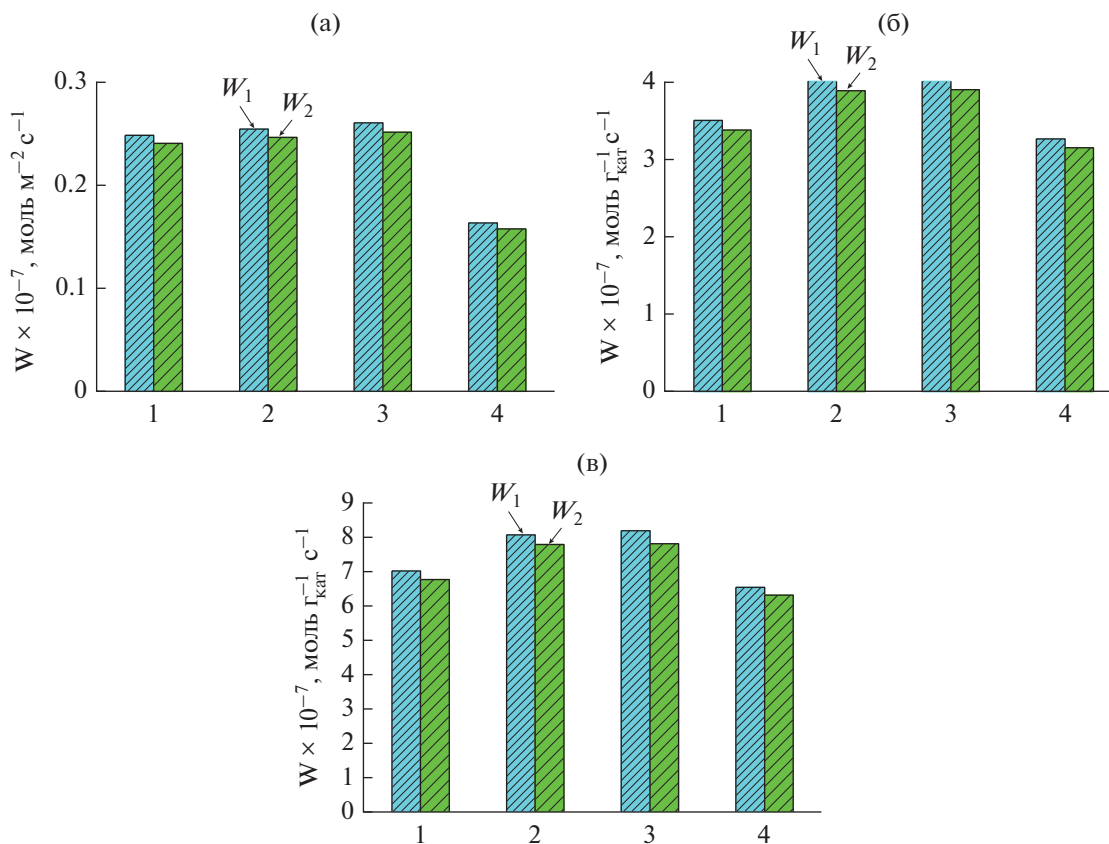


Рис. 3. Зависимости выхода этилена от конверсии этана для катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с различным соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo}$ .

наблюдается некоторое увеличение содержания фазы M1 в активном компоненте до 80–82% при содержании фазы M2 20–18%. Следует отметить, что после испытаний катализаторов в реакционной смеси их фазовый состав не изменяется.

Величина параметров кристаллической решетки  $a$  и  $b$  фазы M1 в катализаторах  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  несколько возрастает с увеличением соотношения  $\text{Gd}/\text{Mo}$ . Так повышение соотношения  $\text{Gd}/\text{Mo}$  в катализаторе от 0 до 0.02 приводит в фазе M1 к росту параметра  $a$  от 21.091 до 21.120 нм и параметра  $b$  от 26.592 до 26.617 нм. Это может быть обусловлено внедрением атомов Gd в ре-



**Рис. 4.** Удельные скорости расходования этана ( $W_1$ ) и образования этилена ( $W_2$ ) при конверсии этана 10%, рассчитанные на  $1 \text{ м}^2$  (а), на 1 г катализатора (б) и на 1 г активного компонента в присутствии катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с разным соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo}$ : 0 (1), 0.01 (2), 0.015 (3) и 0.02 (4).

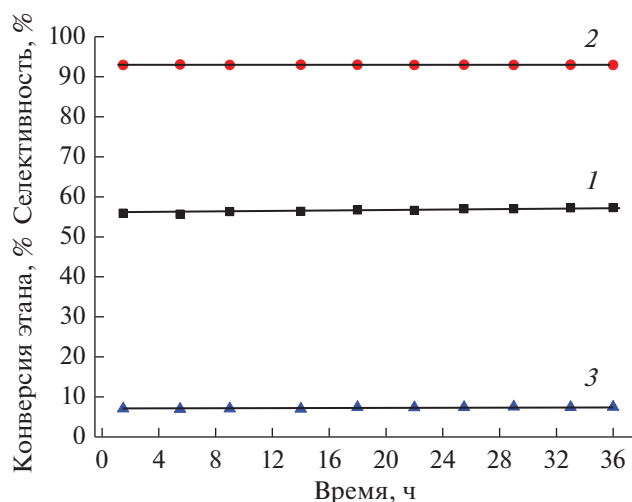
шетку соединения  $\text{MoVNbO}_x$ . Известно, что радиус иона  $\text{Gd}^{3+}$  больше радиусов ионов  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ , что должно вести к увеличению параметров решетки в фазе М1, если в ней дополнительно стабилизируются ионы гадолиния.

Состояние элементов в катализаторах  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} =$

$= 0, 0.015, 0.02$ , исходных и после испытаний в реакционной смеси, определено методом РФЭС. На рис. 7 приведен обзорный РФЭС-спектр свежеприготовленного катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ , который характеризуется наиболее высокой активностью в реакции ОДЭ. Видно, что элементный состав поверхности образца соответствует заданному, и ника-

**Таблица 1.** Фазовый состав активного компонента катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с различным соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo}$

Катализатор	Фазовый состав	Содержание фаз, вес. %	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_x/50 \text{ вес. \% SiO}_2$	M1	77	21.091	26.592	4.000
	M2	23	12.592	7.302	4.021
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08} \text{Gd}_{0.010}\text{O}_x/50 \text{ вес. \% SiO}_2$	M1	73	21.091	26.595	4.011
	M2	27	12.620	7.296	3.987
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08} \text{Gd}_{0.015}\text{O}_x/50 \text{ вес. \% SiO}_2$	M1	80	21.095	26.597	3.999
	M2	20	12.59	7.299	4.019
$\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08} \text{Gd}_{0.02}\text{O}_x/50 \text{ вес. \% SiO}_2$	M1	82	21.120	26.617	4.024
	M2	18	12.649	7.302	4.000



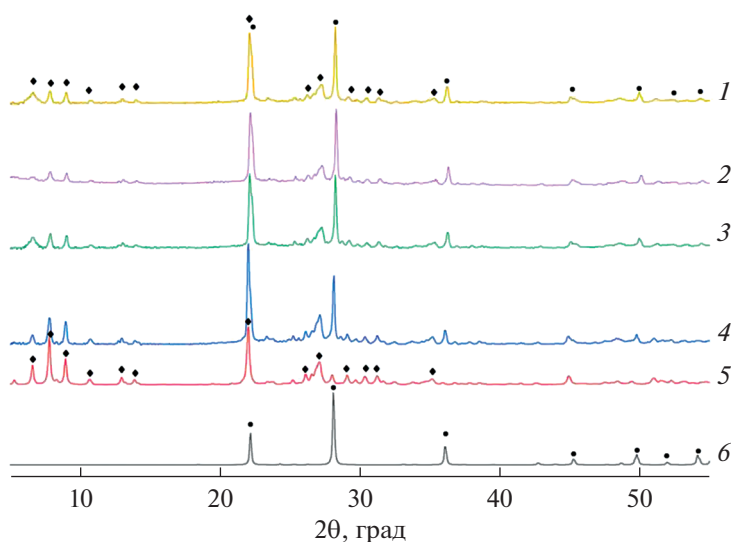
**Рис. 5.** Зависимость конверсии этана (1) и селективностей образования этилена (2) и оксидов углерода (3) от длительности испытания для катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ .

ких дополнительных элементов не обнаружено. Аналогичные обзорные спектры регистрируются и для всех остальных исследованных катализаторов. Для определения состояния элементов и их поверхностных концентраций были проанализированы узкие спектральные регионы отдельных элементов. На рис. 8а–8е показаны спектральные регионы элементов Mo, V, Nb, Sb, Gd, Si свежеприготовленного катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ .

В спектре  $\text{Mo}3d$  значение энергии связи  $\text{Mo}3d_{5/2}$  составляет  $232.8 \pm 0.1$  эВ, что соответ-

ствует состоянию  $\text{Mo}^{6+}$  [41, 42]. 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  $\text{V}^{5+}$  [44, 45]. Проведенные оценки показывают, что соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  на поверхности этого катализатора равно  $\sim 0.70$ . В спектре  $\text{Nb}3d$  энергия связи пика  $\text{Nb}3d_{5/2}$  составляет  $207.1 \pm 0.1$  эВ и характеризует состояние  $\text{Nb}^{5+}$  [46, 47]. В связи с тем, что 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 соответствует состоянию  $\text{Sb}^{3+}$  [48, 49]. В спектре  $\text{Gd}3d$  энергия связи пика  $\text{Gd}3d_{5/2}$  составляет  $1187.4 \pm 0.1$  эВ и относится к состоянию  $\text{Gd}^{3+}$  [50]. Энергия связи пика  $\text{Si}2p$  ( $103.5$  эВ) характерна для  $\text{SiO}_2$  [37].

Исследование состояния окисления индивидуальных элементов в образце  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$ , не содержащем добавки гадолиния, и в образце  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.02$  показывает, что в этих катализаторах молибден присутствует в состоянии  $\text{Mo}^{6+}$ , ванадий — в состояниях  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$ , ниобий — в состоянии  $\text{Nb}^{5+}$ , гадолиний — в состоянии  $\text{Gd}^{3+}$ , сурьма — в состоянии  $\text{Sb}^{3+}$  и кремний — в состоянии  $\text{Si}^{4+}$ . Видно, что состояния элементов в этих катализаторах соответствуют таковым в вышеуказанном промотированном гадолинием образце  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ . Изменяется лишь соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  с изменением в них содержания гадолиния. В исходном катализаторе без добавки Gd поверхностное соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  составляет 0.64, при введении гадолиния до  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$



**Рис. 6.** Рентгенограммы свежеприготовленных  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  катализаторов с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo}$ , равным 0.015 (1), 0.010 (2), 0 (3), 0.02 (4), и расчетные рентгенограммы фаз M1 (5), M2 (6).

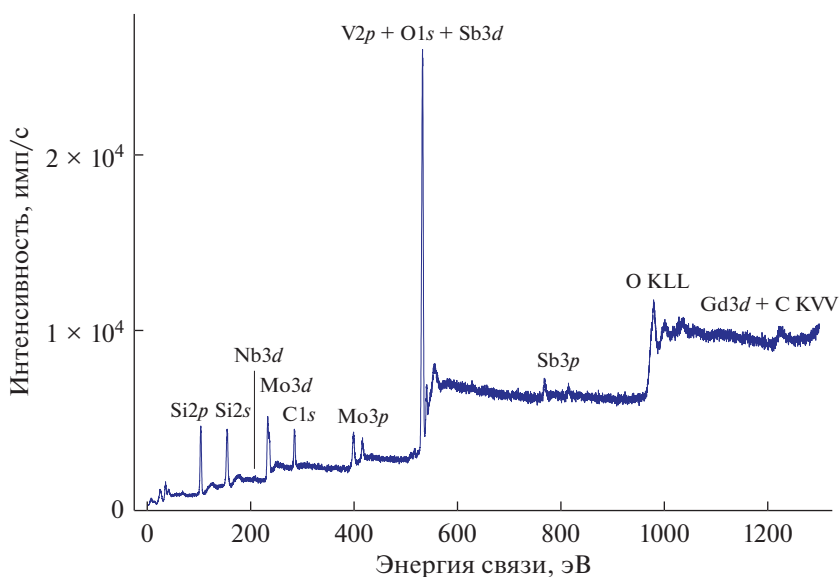


Рис. 7. Обзорный РФЭ-спектр свежеприготовленного катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ .

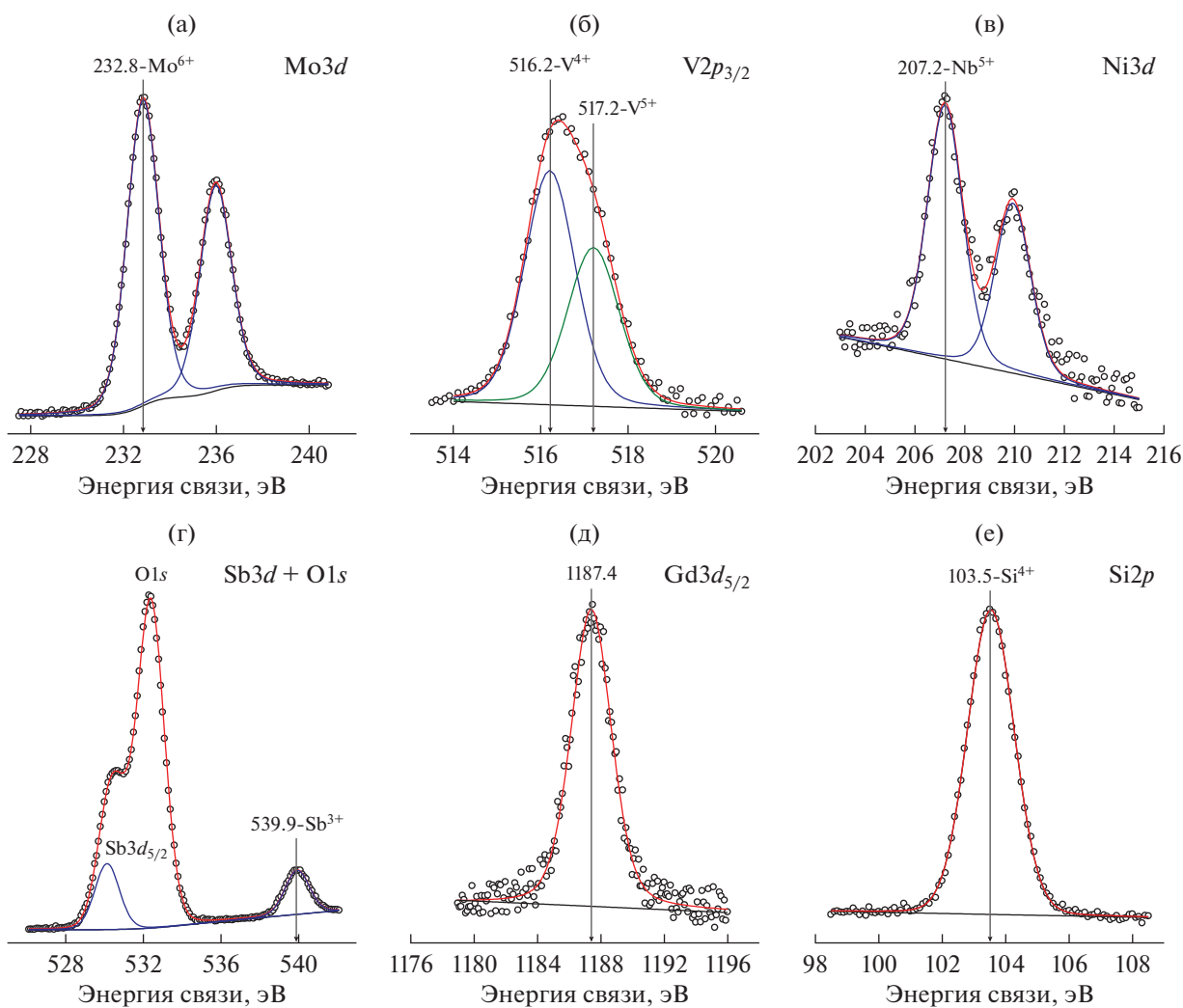


Рис. 8. РФЭ-спектр регионов индивидуальных элементов свежеприготовленного катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с соотношением  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ :  $\text{Mo}3d$  (а),  $\text{V}2p_{3/2}$  (б),  $\text{Nb}3d$  (в),  $\text{Sb}3d + \text{O}1s$  (г),  $\text{Gd}3d_{5/2}$  (д),  $\text{Si}2p$  (е).



**Таблица 2.** Соотношение  $V^{5+}/V^{4+}$  в катализаторах  $MoVSbNbGdO_x/SiO_2$  с различным содержанием гадолиния, исходных и после работы в реакционной смеси

Соотношение Gd/Mo	Соотношение $V^{5+}/V^{4+}$	
	исходный	после реакции
0	0.63	0.68
0.015	0.70	0.79
0.02	0.57	0.65

оно увеличивается до 0.70, а при дальнейшем повышении содержания гадолиния до  $Gd/Mo = 0.02$  уменьшается до 0.57 (табл. 2).

После проведения каталитической реакции состояния всех элементов в катализаторах не изменяются, а соотношение  $V^{5+}/V^{4+}$  возрастает по сравнению со свежеприготовленными образцами (табл. 2). Поверхностный состав активного компонента в катализаторах  $MoVSbNbGdO_x/SiO_2$  ( $Gd/Mo = 0.015$ ) и  $MoVSbNb/SiO_2$  по данным РФЭС соответствует  $Mo_1V_{0.18}Sb_{0.45}Nb_{0.06}Gd_{0.01}O_x$  и  $Mo_1V_{0.17}Sb_{0.49}Nb_{0.07}O_x$ . Видно, что на поверхности присутствуют все элементы катализатора, при этом она значительно обогащена сурьмой.

В табл. 3 приведены величины удельной поверхности и текстурные параметры катализаторов с различным соотношением гадолиния. Можно видеть, что введение гадолиния приводит к некоторому увеличению удельной поверхности, пористая структура образцов практически не изменяется. При этом во всех катализаторах регистрируются мезопоры, объем которых составляет  $V_s = 0.11-0.12$  см<sup>3</sup>/г, и макропоры объемом  $V_{mac} = 0.10-0.16$  см<sup>3</sup>/г.

Распределение объемов мезопор по размерам для катализаторов  $MoVSbNbGdO_x/SiO_2$  с различным соотношением Gd/Mo показано на рис. 9. Видно, что во всех катализаторах регистрируются мезопоры с диаметром 10–50 нм с максимумом на кривой распределения в области 20–40 нм. Размер макропор во всех катализаторах одинаковый и составляет 0.5–1.5 мкм.

**Таблица 3.** Параметры пористой структуры катализаторов  $MoVSbNbGdO_x/SiO_2$  с различным соотношением Gd/Mo

$MoVSbNbGdO_x/SiO_2$ , Gd/Mo	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{mes}$ , нм	$V_{mac}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{mac}$ , мкм
0	13.6	0.20	0.114	18.1	0.09	0.5–1.5
0.01	14.9	0.25	0.117	20.3	0.13	0.5–1.5
0.015	15.7	0.28	0.120	21.8	0.16	0.5–1.5
0.020	20.2	0.26	0.118	21.5	0.14	0.5–1.5

На рис. 10а и 10б приведен электронно-микроскопический снимок катализатора  $MoVSbNbGdO_x/SiO_2$  ( $Gd/Mo = 0.015$ ), прокаленного при 600°C, и распределение его частиц по размерам. Частицы катализатора имеют сферическую форму с преимущественным размером 1–5 мкм, хотя имеется и небольшая доля частиц большего размера вплоть до 9 мкм. Данный тип морфологии частиц и их размер в нашем случае обусловлены методом приготовления, а именно использованием распылительной сушки катализаторной суспензии на сушилке с диаметром сопла 1 мм. Следует отметить, что получаемые частицы достаточно прочные, они не разрушаются при сушке и сохраняют свою первоначальную морфологию даже после термообработки при 600°C в токе Ar. Упаковка частиц катализатора указанных размера и морфологии обуславливает формирование макропористой части пористого пространства с объемом пор  $V_{mac} = 0.1-0.16$  см<sup>3</sup>/г и размером 0.5–1.5 мкм (табл. 3).

При большем увеличении заметны два типа частиц (рис. 11а–11г). Это сферические пористые частицы аморфного  $SiO_2$ , наполненные частицами катализатора, которые наблюдаются как контрастные маленькие белые черточки на их поверхности. Кроме того, на поверхности большинства сферических частиц регистрируются ограниченные частицы тарельчатой формы с размером 1–1.5 мкм (рис. 11а). Как можно видеть из рис. 11б, на котором представлен электронно-микроскопический снимок сферических частиц, они состоят из смеси аморфного  $SiO_2$  с частицами катализатора игольчатой морфологии размером до 500 нм. Согласно литературным данным, для катализаторов  $MoVTeNbO_x$  такая морфология характерна для частиц фазы M1 [13, 18, 29, 51]. По аналогии с Te-содержащими катализаторами можно полагать, что и в нашем случае наблюдаемые частицы игольчатой морфологии соответствуют фазе M1. Из снимков СЭМ также следует, что в объеме сферических частиц не отмечается сильной агломерации и спекания частиц фазы M1, чему, видимо, препятствует присутствие  $SiO_2$ .

Для уточнения кристаллической структуры частиц игольчатой морфологии (рис. 11б), они были

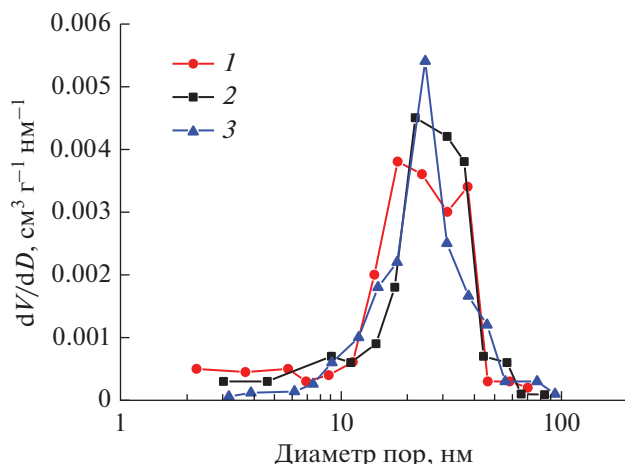


Рис. 9. Распределение объемов мезопор по размерам для катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с различным соотношением Gd/Mo: 0 (1), 0.015 (2), 0.020 (3).

дополнительно исследованы методом ПЭМВР. На рис. 12 представлен электронно-микроскопический снимок высокого разрешения, соответствующая ему Фурье-дифрактограмма и EDX-спектр, полученные с частицы игольчатой морфологии. Анализ показывает, что межплоскостные расстояния в структуре этой частицы соответствуют фазе M1 с орторомбической структурой с наиболее развитой плоскостью [001]. По данным EDX-анализа соотношение компонентов в поверхностном слое катализатора соответствует  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Sb}_{0.35}\text{Nb}_{0.045}\text{Gd}_{0.001}$ .

Следует отметить, что частицы тарельчатой морфологии явно не видны внутри частиц  $\text{SiO}_2$ , они в основном стабилизированы на внешней поверхности. Поскольку по результатам рентге-

нофазового анализа в катализаторе не зарегистрированы другие кристаллические фазы, кроме M1 и M2, можно полагать, что вышеуказанные частицы также представляют собой данные фазы. Ранее в работах [51, 52] авторами наблюдалось формирование фаз M1 и M2 тарельчатой морфологии в Te-содержащих катализаторах  $\text{MoVTenbO}_x$ . На рис. 13 приведен электронно-микроскопический снимок ПЭМВР, полученный с края одной из частиц тарельчатой морфологии, и Фурье-дифрактограмма. Проведенный анализ показывает, что кристаллическая структура этой частицы соответствует фазе M1 с наибольшим вкладом плоскости [010], что согласуется с данными [51]. Следовательно, можно заключить, что в данной системе  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  формируются частицы фазы M1 игольчатой и тарельчатой морфологии.

Для того чтобы понять, как происходит формирование частиц тарельчатой морфологии, мы просмотрели достаточно большое количество микрофотографий СЭМ, исследуемого катализатора. В результате удалось найти снимок, приведенный на рис. 11г, на котором видно, что в объеме частицы тарельчатого типа толщиной 0.05 мкм наблюдаются неупорядоченные более мелкие частицы с размером 0.05–0.1 мкм, которые, по-видимому, при термообработке упорядочиваются с образованием кристаллических фаз M1 и M2. Из сравнения снимков, представленных на рис. 10в и 10г, можно предположить, что фазы M1 и/или M2 тарельчатой морфологии, стабилизированные на внешней поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ , формируются во время спекания более мелких частиц, выделившихся из объема частиц  $\text{SiO}_2$ . Интересно отметить, что частицы тарельчатой морфологии, в основном, стабилизируются на поверхности ча-

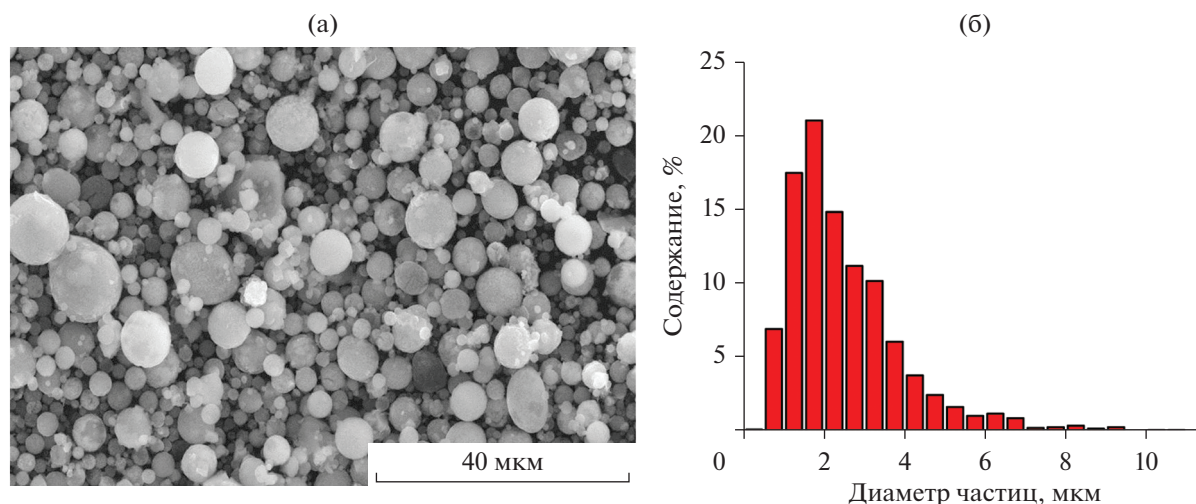


Рис. 10. Микрофотография СЭМ (а) и распределение размеров частиц по размерам (б) для катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  (Gd/Mo = 0.015), прокаленного при 600°C.

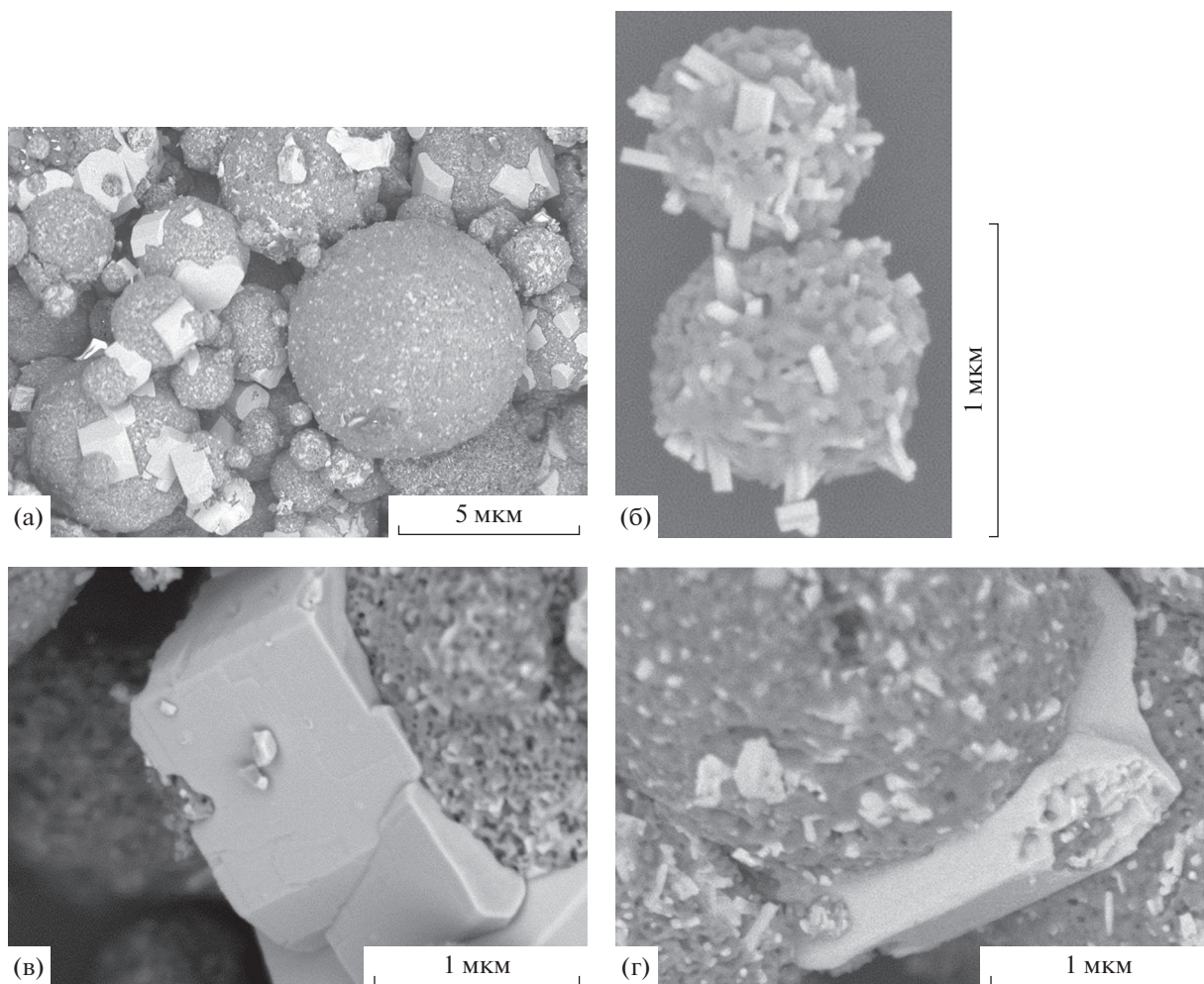


Рис. 11. Снимки СЭМ катализатора  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  ( $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.015$ ), прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , при различном увеличении.

стиц  $\text{SiO}_2$ , и не существуют в виде многочисленных отдельных агломератов. Вероятно, это может свидетельствовать об их структурной связи с частицами, стабилизированными в объеме. На поверхности сформированных частиц тарельчатой морфологии также можно видеть дефекты в виде террас и ступеней. Однако вопрос о формировании частиц тарельчатой морфологии в исследуемых катализаторах требует дальнейшего изучения.

Исследование морфологии частиц катализатора, не содержащего добавку гадолиния, методом СЭМ свидетельствует, что концентрация в нем частиц тарельчатой морфологии, расположенных на поверхности сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , значительно возрастает по сравнению с образцом, в состав которого входит гадолиний (рис. 11а, 13 и 14). На поверхности между частицами тарельчатой морфологии наблюдаются частицы игольчатой морфологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что введение добавки гадолиния в катализатор  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$  в оптимальных количествах ( $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.01\text{--}0.015$ ) приводит к возрастанию его активности и селективности образования этилена в ОДЭ, а также повышению выхода этилена до 72%, что сопоставимо с показателями лучших Те-содержащих катализаторов, известных из литературы. Однако дальнейшее увеличение содержания гадолиния до соотношения  $\text{Gd}/\text{Mo} = 0.02$  снижает его активность и уменьшает выход этилена до 66%. Это обусловлено более интенсивным протеканием реакции доокисления этилена в продукты полного окисления. Для объяснения полученных результатов нами проведено сопоставление физико-химических и каталитических свойств приготовленных катализаторов с разным содержанием гадолиния. Как следует из табл. 1, при изменении

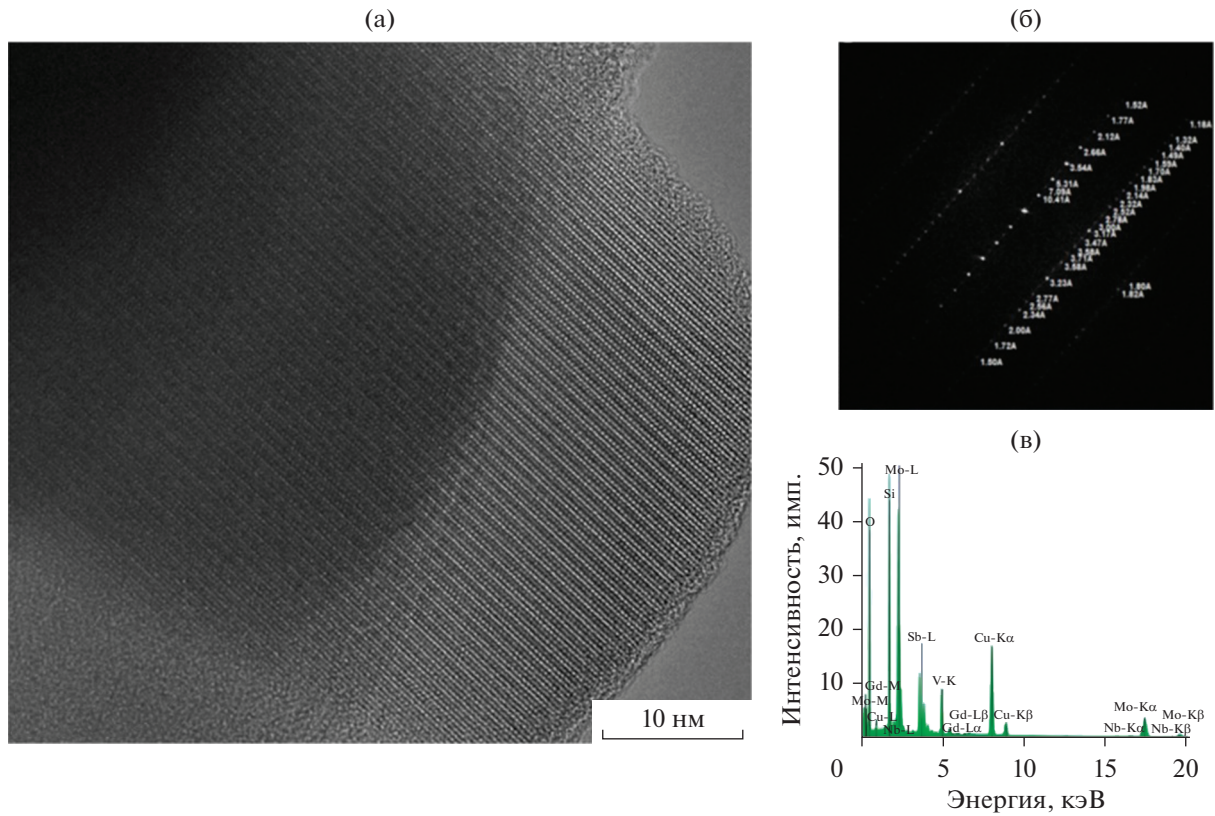


Рис. 12. Снимок ПЭМВР (а), соответствующая ему Фурье-дифрактограмма (б) и EDX-спектр (в) фазы М1 игольчатой морфологии в катализаторе MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Gd/Mo = 0.015), прокаленном при 600°C.

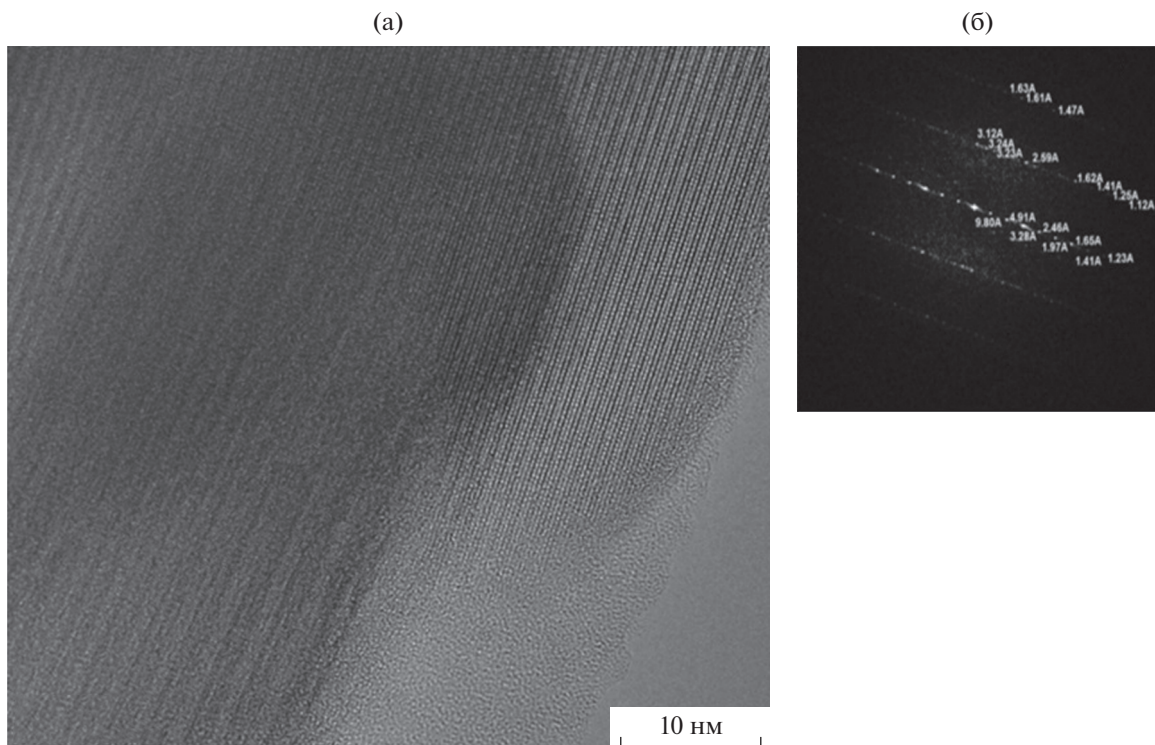


Рис. 13. Снимок ПЭМВР (а) и соответствующая ему Фурье-дифрактограмма (б) частицы тарельчатой морфологии в катализаторе MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Gd/Mo = 0.015), прокаленном при 600°C.

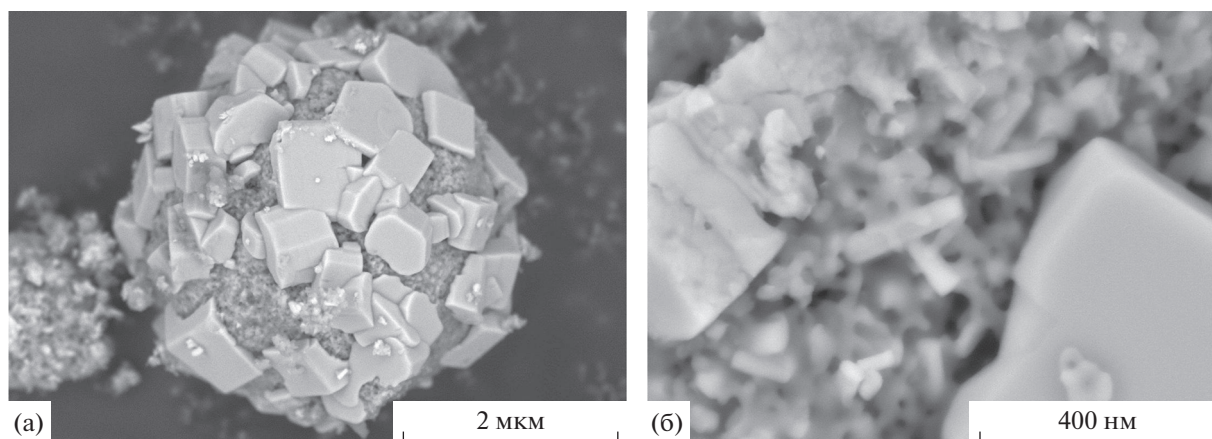


Рис. 14. Снимки СЭМ катализатора  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$ , прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ .

соотношения Gd/Mo от 0 до 0.02 содержание фазы M1 в активном компоненте возрастает от 77 до 82%, а содержание фазы M2 снижается от 23% до 18%. Однако из простого сопоставления данных РФА с каталитическими свойствами прямой корреляции между повышением активности катализатора и увеличением содержания фазы M1 не обнаружено. По-видимому, морфология частиц фазы M1 также оказывает существенное влияние на каталитические свойства. Как было показано в работах [51, 52], в многокомпонентных Te-содержащих катализаторах  $\text{MoVSbNbO}_x$  наблюдались частицы фазы M1 игольчатой и тарельчатой морфологии, активность которых в ОДЭ была разной. Это связано с тем, что в частицах фазы M1 игольчатой морфологии наиболее развитой плоскостью, выходящей на поверхность, является плоскость [001], что обуславливает их повышенную активность в реакции ОДЭ по сравнению с частицами фазы M1 тарельчатой морфологии, в которых самой развитой плоскостью является менее активная плоскость [010].

Видимо, возрастание активности в ОДЭ катализаторов  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  с увеличением соотношения Gd/Mo от 0 до 0.015 может быть связано с повышением количества фазы M1 игольчатой морфологии. По данным сканирующей электронной микроскопии прокаленный катализатор  $\text{MoVSbNbGdO}_x/\text{SiO}_2$  (Gd/Mo = 0.015) представляют собой пористые сферические частицы  $\text{SiO}_2$  размером 0.5–5 мкм, внутри которых стабилизируются частицы фазы M1 игольчатой морфологии. Внутри объемных частиц  $\text{SiO}_2$  формируется мезопористая структура с диаметром пор 10–50 нм. Благодаря достаточно высокой пористости частицы фазы M1 доступны для реакционной смеси, что обеспечивает протекание реакции ОДЭ в кинетической области. Как видно из рис. 13а, в катализаторе, не содержащем добавки гадолиния, наряду с частицами фазы M1 игольчатой

морфологии регистрируется достаточно большое количество частиц фаз M1 и M2 тарельчатой морфологии, стабилизированных на внешней поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ . Следовательно, при добавлении в катализатор гадолиния концентрация частиц фаз M1 и M2 тарельчатой морфологии заметно снижается, и в основном регистрируются частицы фазы M1 игольчатой морфологии. Фаза M1 игольчатой морфологии обладает орторомбической структурой, образованной из пентагональных колец, связанных вместе октаэдрами  $\text{MO}_6$  (M = Mo, V), формирующих гексагональные и гептагональные каналы в плоскости [001], в которых стабилизируются атомы Sb или Te. Как следует из результатов рентгенофазового анализа, параметры решетки фазы M1 несколько увеличиваются при добавлении гадолиния в катализатор. По всей вероятности, гадолий также стабилизируется в гексагональных каналах фазы M1 орторомбической структуры.

По данным РФЭС введение гадолиния в катализатор  $\text{MoVSbNbO}_x/\text{SiO}_2$  до соотношения Gd/Mo = 0.015 приводит к увеличению поверхностного соотношения  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , при дальнейшем повышении содержания гадолиния в катализаторе соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  снижается. После работы катализатора в реакционной смеси поверхностное соотношение  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  возрастает во всех катализаторах (табл. 2). Согласно литературным данным [13, 18, 26, 53] рост поверхностной концентрации ионов  $\text{V}^{5+}$  как в Te-содержащих катализаторах  $\text{MoVTeNbO}_x$ , так и в Sb-содержащих  $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$  способствует увеличению активности и селективности катализатора в образовании этилена. В нашем случае также наблюдается корреляция между повышением активности и селективности катализатора и ростом поверхностной концентрации ионов  $\text{V}^{5+}$ . По данным [26, 53, 54] возрастание поверхностной кон-

центрации  $V^{5+}$  приводит к усилению акцепторных свойств активных центров, способных активировать молекулу этана. Следовательно, можно полагать, что промотирующая роль гадолия в катализаторе при оптимальном его содержании заключается в увеличении количества активной фазы М1 игольчатой морфологии и в повышении поверхностной концентрации ионов  $V^{5+}$ . Введение в структуру катализатора Gd в количестве, превышающем оптимальное, приводит к уменьшению поверхностной концентрации  $V^{5+}$ , что способствует более интенсивному протеканию процессов доокисления этилена и снижению активности катализатора. Таким образом, добавление гадолия в систему  $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$ , по-видимому, изменяет тарельчатую морфологию частиц фазы М1 на игольчатую и увеличивает соотношение  $V^{5+}/V^{4+}$ , что приводит к повышению активности катализатора.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu B., Truter L., Nijhuis T., Cheng Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 498. P. 99.
2. Бондарева В.М., Кардаш Т.Ю., Ищенко Е.В., Соболев В.И. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 38. (Bondareva V.M., Kardash T.Y., Ishchenko E.V., Sobolev V.I. // Catalysis in Industry. 2015. V. 7. № 2. P. 104.)
3. Botella P., Garcia-Gonzalez E., Dejoz A., Lopez Nieto J.M., Vazquez M.I., Ganzalez-Calbet J. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 428.
4. Botella P., Dejoz A., Lopez Nieto J.M., Concepcion P., Vazquez M.I. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 298. P. 16.
5. Botella P., Dejoz A., Abello M.C., Vazquez M.I., Arria L., Lopez Nieto J.M. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 272.
6. Cavani F., Trifiro F. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 307.
7. 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.
8. Valente J.S., Quintana-Solorzano R., Armendariz-Herrera H., Barragan-Rodriguez G., Lopez Nieto J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1775.
9. Nguyen T.T., Burel L., Nguyen D.L., Pham-Huu C., Millet J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433. P. 41.
10. Nguyen T.T., Aouine M., Millet J.M.M. // Catal. Commun. 2012. V. 21. P. 22.
11. Nguyen T.T., Deniau B., Baca M., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2016. V. 59. P. 1496.
12. Deniau B., Nguyen T.T., Delichere P., Safonova O., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 1952.
13. Ishchenko E.V., Kardash T.Yu., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Sobolev V.I., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 514. P. 1.
14. Ishchenko E.V., Gulyaev R.V., Kardash T.Y., Ishchenko A.V., Gerasimov E.Yu., Sobolev V.I., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 534. P. 58.
15. Xie Q., Chen L., Wenig W., Wan H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240. P. 191.
16. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. U.S. Patent 7,319,179 B2, 2008; assigned to CSIC-UPV.
17. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. WO 03/064035 A1, 2003; assigned to CSIC-UPV.
18. Najari S., Saeidi S., Concepcion P., Dionysiou D.D., Bhargava S.K., Lee A.F., Wilson K. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 4564.
19. McCain J.H. US Patent 5,524,236, 1985.
20. Lopez Nieto J.M., Botella P., Concepcion P., Dejoz A., Vazquez M.I. // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 241.
21. Nieto J.M.L., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. // Chem. Commun. 2002. P. 1906.
22. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Gavrilov V.Yu. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 4149.
23. Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Бондарева В.М., Довлитова Л.С., Соболев В.И., Марчук А.С., Цыбуля С.В., Просвиринов И.П. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. С. 263. (Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Dovlitova L.S., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Prosvirin I.P. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. P. 315.)
24. DeSanto P., Buttrey D., Grasselli R., Lugmair C., Volpe A., Toby B., Vogt T. // Kristallogr. Cryst. Mater. 2004. V. 219. P. 152.
25. Tu X., Niwa M., Arano A., Kimata Y., Okazaki E., Nomura S. // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 549. P. 152.
26. Gulians V.V., Bhandari R., Brongersma H.H., Knoester A., Gaffney A.M., Han S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 10234.
27. Solsona B., Vazquez M.I., Ivars F., Dejoz A., Concepcion P., Lopez Nieto J.M. // J. Catal. 2007. V. 252. P. 271.
28. Murayama H., Vitry D., Ueda W., Fuchs G., Anne M., Dubois J.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 318. P. 137.
29. Woo J., Borisevich A., Koch C., Gulians V.V., Vogt T., Buttrey D.J. // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 3731.
30. Pyrz W.D., Blom D.A., Shiju N.R., Gulians V.V., Vogt T., Buttrey D.J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 10043.
31. Ivars F., Solsona B., Hernandez S., Lopez-Nieto J.M. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 260.
32. Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu., Lazareva E.V., Saraev A.A., Derevyannikova E.A., Vorokhta M., Šmíd B., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 141.
33. Andrushkevich N.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.

34. Price W.J. Analytical Atomic absorption Spectrometry. London—N.Y.—Rheine: Heyden & Son Ltd., 1972.
35. Topas 4.3. Bruker AXS. Germany. 2015.
36. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD. In Release 2008. Fashinformationszentrum Karlsruhe D #8211; 1754 Eggenstein #8211; Leopoldshafen, Germany, 2008.
37. Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.: Eden. Prairie, MN, 1992.
38. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129.
39. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
40. Gartner C.A., Veen A.C., Lercher J.A. // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196.
41. Sanders A.F.H., Jong A.M., Beer V.H.J., Veen A.C., Niemantsverdriet J.W. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 380.
42. Saih Y., Segawa K. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 353. P. 258.
43. Demeter M., Neumann M., Reichelt W. // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 41.
44. Silversmit G, Depla D., Poelman H., Marin G.B., Gryse R. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2004. V. 135. P. 167.
45. Sawatzky G.A., Post D. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1546.
46. Farahani M.D., Dasireddy V.D.B.C., Friedrich H.B. // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 2059.
47. Xue J., Wang R, Zhang Z., Qiu S. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 16519.
48. 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.
49. 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. // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 165704.
50. Zhang H, Malik V., Mallapragada S., Akinc M. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 423. P. 386.
51. Melzer D., Xu P., Harimann D., Zhu Y., Browning N.D., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 8873.
52. Melzer D., Mestl G., Wanninger K., Zhu Y., Browning D., Sanchez-Sanchez M., Lerche J.A. // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 4012.
53. Xin C., Wang F., Xu Q. // Appl. Catal. A: Gen. 2021. V. 610. P. 117946.
54. Yun Y.S., Lee M., Sung J., Yun D., Kim T.Y., Park H., Lee K.P., Song C.K., Kim Y., Lee J., Seo Y.-J., Song I.K., Yi J. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 554.

## Effect of Gadolinium Additives on the Particle Morphology of the Active Phase, Physicochemical and Catalytic Properties of the MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

G. A. Zenkovets<sup>1,\*</sup>, A. A. Shutilov<sup>1</sup>, V. M. Bondareva<sup>1</sup>, V. I. Sobolev<sup>1</sup>, I. P. Prosvirin<sup>1</sup>, E. A. Suprun<sup>1</sup>, A. V. Ischenko<sup>1</sup>, A. S. Marchuk<sup>1</sup>, S. V. Tsybulya<sup>1</sup>, and V. Yu. Gavrilov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of Russian Academy of Science, 5 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: zenk@catalysis.ru

In this study the effect of gadolinium additives on the morphology, phase composition, and catalytic properties of MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODE) was studied. It was shown that the concentration of gadolinium has a significant effect on its catalytic properties. At the optimal gadolinium content (Ga/Mo = 0.01–0.015), an increase in catalytic activity and ethylene selectivity is recorded at a temperature of 400°C: the ethylene yield reaches 72% at the ethane conversion over 90% and about 80% the ethylene selectivity. According to X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, the main component of the catalyst is the M1 phase, stabilized both inside and on the outer surface of SiO<sub>2</sub> particles. Modification the catalyst by Gd has a significant effect on the morphology of M1 phase particles. At the optimal content of gadolinium in catalyst during the heat treatment, the M1 phase particles of the needle-like morphology characterized by the most developed [001] plane emerging on the surface are formed, which exhibit the highest activity in ODE. M1 phase particles of this morphology are mainly stabilized inside of porous SiO<sub>2</sub> particles. It prevents their strong agglomeration and sintering. A smaller part of the M1 phase particles with plate-like morphology, characterized by a lower catalytic activity, as well as the particles of the M2 phase, are stabilized on the outer surface of the SiO<sub>2</sub> particles. In the catalyst without Gd additives, particles of the M1 phase of the plate-like morphology are mainly formed, which leads to a deterioration in the activity of the catalyst. The resulting catalyst for a long time stably works in the reaction medium without deterioration of properties.

**Keywords:** oxidative dehydrogenation of ethane, MoVSbNbGdO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst, gadolinium content, M1 phase morphology