

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ НАНОТРУБКИ TiO<sub>2</sub> ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

© 2018 г. M. S. Moghaddam<sup>1</sup>, \*, \*\*, J. Towfighi<sup>1</sup>, \*\*\*

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Tehran, Iran

\*E-mail: mojtabasaei@modares.ac.ir

\*\*E-mail: mojtabasaei@gmail.com

\*\*\*E-mail: towfighi@modares.ac.ir

Поступила в редакцию 09.05.2017 г.

С помощью гидротермального метода синтезированы церийсодержащие нанотрубки TiO<sub>2</sub> (CeTNT) и применены в качестве носителя ванадиевого катализатора для окислительного дегидрирования пропана. На основе данных термогравиметрии, рентгенодифракционного анализа и просвечивающей электронной микроскопии сделано заключение, что добавление Се увеличивает термическую стабильность TNT. Результаты рамановской спектроскопии показали, что образец 5V/CeTNT (5 мас. % ванадия на поверхности CeTNT) с более высокой площадью поверхности содержит большее количество мономерных частиц VO<sub>x</sub> по сравнению с 5V/TNT. В то же время показано, что число мономерных частиц VO<sub>x</sub> уменьшается по мере увеличения количества введенного ванадия. Результаты каталитических экспериментов показали, что с увеличением количества введенного ванадия конверсия пропана возрастает, в то время как селективность по пропилену уменьшается. Наилучшие каталитические характеристики показывает образец 5V/CeTNT: выход пропилена около 10.6 мас. % при температуре реакции 500°C.

**Ключевые слова:** нанотрубки диоксида титана, окислительное дегидрирование, пропилен, церий.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040172

Пропилен является одним из важнейших полупродуктов в нефтехимической промышленности [1, 2]. В настоящее время пропилен производится в основном методом пиролиза углеводородов в качестве побочного продукта [1, 3]. Однако пиролиз является энергоемким процессом, а имеющихся мощностей недостаточно для удовлетворения растущего спроса на пропилен из-за его широкого применения в получении большого количества разнообразных ценных химических продуктов [2, 3]. В связи с этим крайне необходима разработка альтернативного экономичного высокоселективного способа получения пропилена. Дегидрирование малоценных алканов, таких как пропан, в соответствующие алкены является одним из наиболее прямых и экономичных путей получения низших олефинов [1]. Тем не менее, этот процесс является высокоэндо термическим, а значит для достижения значительного выхода пропилена требуется высокая температура. На этом процессе неблагоприятно сказывается дезактивация катализатора вследствие коксообразования [1, 3]. С целью преодоления вышеупомянутых недостатков исследователи предложили способ окислительного дегидрирования [1, 3, 4]. Процесс

окислительного дегидрирования пропана в отличие от неокислительного является сильно экзотермическим и не страдает от дезактивации катализаторов благодаря присутствию кислорода [5]. Основная проблема, остающаяся при окислительном дегидрировании пропана, заключается в том, как достичь высокой селективности образования пропилена при высокой конверсии. Селективность образования пропилена обычно снижается с увеличением конверсии пропана из-за полного окисления пропилена до CO<sub>x</sub> при высокой конверсии [5, 6]. Таким образом, продолжается поиск подходящего катализатора для ограничения полного окисления пропилена.

Установлено, что каталитические системы на основе ванадия являются наиболее эффективными катализаторами окислительного дегидрирования пропана в пропилен [1, 4]. Каталитическое действие этих материалов связано как со структурой поверхностных частиц VO<sub>x</sub>, так и с характером носителя. Доказано, что изолированные тетраэдрические частицы VO<sub>x</sub> являются наиболее селективной каталитической формой для окислительного дегидрирования пропана, в то время как полимер-

ные частицы  $\text{VO}_x$  и кристаллические наночастицы  $\text{V}_2\text{O}_5$  уменьшают селективность и способствуют полному окислению [3–5]. Различия в дисперсности и структуре ванадиевых частиц зависят как от количества введенного ванадия, так и от текстурных свойств носителя [3, 5, 7]. Как правило, изолированные тетраэдрические частицы  $\text{VO}_x$  присутствуют при низком содержании ванадия, в то время как полимерные частицы  $\text{VO}_x$  и кристаллические частицы  $\text{V}_2\text{O}_5$  образуются при увеличении загрузки ванадия [4, 5]. Поэтому для получения более изолированных тетраэдрических частиц  $\text{VO}_x$  при высоком содержании ванадия требуется носитель с большой площадью поверхности.

Известно, что, пентаоксид ванадия, нанесенный на  $\text{TiO}_2$ , является активным катализатором окислительного дегидрирования алканов в соответствующие алкены. Однако низкая площадь поверхности обычного  $\text{TiO}_2$  не может содержать большое количество изолированных тетраэдрических частиц  $\text{VO}_x$  при высоком содержании ванадия без роста полимерных и кристаллических ванадиевых частиц [8, 9]. Напротив,  $\text{TiO}_2$  и/или титанатные нанотрубки показали большие удельные площади поверхности, которые могли бы обеспечить подходящее пространство для распределения изолированных тетраэдрических  $\text{VO}_x$  [9]. Эти материалы могут быть легко получены простым и экономичным гидротермальным методом при умеренной температуре [9, 10].

С другой стороны, материалы, содержащие церий, широко используются в окислительных реакциях благодаря отличным характеристикам церия [11, 12]. Легкий окислительно-восстановительный переход между двумя состояниями окисления  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  обеспечивает высокую способность к накоплению кислорода, которая может улучшить активность ванадиевого катализатора в реакциях окислительного дегидрирования [12, 13]. Кроме того, обнаружено, что допирование редкоземельными элементами, такими как церий, является эффективным способом повышения термической стабильности пористых катализаторов [12].

Исходя из вышеупомянутых аргументов, мы исследовали каталитические характеристики ванадия, нанесенного на церийсодержащие нанотрубки  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ce/TNT}$ ) в реакции окислительного дегидрирования пропана. С этой целью методом пропитки были приготовлены катализаторы  $\text{V/CeTNT}$  и получены их характеристики с помощью различных физико-химических методов. Наконец, каталитические характеристики синтезированных образцов были исследованы в реакции окислительного дегидрирования пропана при различных температурах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** В настоящей работе нанотрубки  $\text{CeTNT}$  были получены гидротермальным методом. Как правило, соответствующие количества  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P-25, 1.7 г) добавляли к 150 мл водного раствора  $\text{NaOH}$  (Merck) (10 М) и оставляли перемешиваться в течение 30 мин. На следующем этапе к смеси добавляли рассчитанное количество гексагидрата нитрата церия(III) с мольным отношением  $\text{Ce/TiO}_2$  0.05 и перемешивали еще 30 мин. Затем полученную смесь герметизировали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали при  $140^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры сформировавшийся материал центрифугировали и промывали 0.1 М водным раствором  $\text{HNO}_3$  до достижения рН примерно 1. Затем осадок промывали дистиллированной водой до тех пор, пока раствор не становился нейтральным, после чего высушивали при  $110^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Беспримесные  $\text{TNT}$ -нанотрубки были синтезированы по вышеописанной процедуре получения  $\text{Ce-TNT}$  без добавления нитрата церия.

При синтезе катализаторов  $\text{V-Ce/TNT}$  применяли метод пропитки. Прежде всего, расчетные количества метаванадата аммония добавляли в дистиллированную воду. Затем к раствору добавляли соответствующее количество щавелевой кислоты с мольным отношением метаванадата аммония к щавелевой кислоте 2 для увеличения растворимости метаванадата аммония. На следующем этапе полученный раствор выливали на нанотрубки  $\text{TNT}$ . После образования пасты полученную смесь выдерживали в течение 5 ч, высушивали при  $110^\circ\text{C}$  в течение ночи и затем прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Массовое содержание введенного ванадия составляло 2, 5 и 8 мас. %. Пропитанные образцы были помечены как  $x\text{V/CeTNT}$ , где  $x$  соответствует содержанию ванадия (мас. %).

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Порошковый рентгеноструктурный анализ проводили с применением дифрактометра Philips 1840 при 40 кВ и 40 мА при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Данные регистрировали в диапазоне  $2\theta$  5–70 с шагом  $0.02^\circ/\text{с}$ . Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Лазерную рамановскую спектроскопию (LRS) проводили на спектрофотометре Bruker SENTERRA 2009 Raman, оснащенный диодным лазером ( $\lambda = 785 \text{ нм}$ ) в качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния, работающим при 25 мВт. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с

использованием термогравиметрического анализатора Netzsch-TGA 209 F1 в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 25 до 800 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Измерения адсорбции и десорбции азота проводили при -196 °С с использованием хемосорбционного анализатора Quantachrome СHEMBET-3000. Перед измерением образцы дегазировали в вакууме при 200 °С в течение 2 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ).

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) проводили в системе с реактором с неподвижным слоем, оборудованной детектором по теплопроводности (ДТП). Для анализа 50 мг образца катализатора предварительно обрабатывали в токе Ag при 200 °С в течение 30 мин для удаления влаги и адсорбированных примесей. После охлаждения до комнатной температуры образец нагревали в потоке газовой смеси 7 об. % H<sub>2</sub>/Ag от 25 до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Поглощение водорода регистрировалось в режиме реального времени детектором теплопроводности.

**Каталитическая активность.** Каталитические эксперименты по окислительному дегидрированию пропана проводили в микрореакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. Реактор длиной 600 мм и внутренним диаметром 8 мм выполнен из кварца. Реактор нагревали в электрической печи, снабженной термопарой хромель-алюмель, помещенной в слой катализатора. Для каждого опыта 100 мг катализатора однородно разбавляли таким же количеством карбида кремния фракцией 40 мкм.

Перед каждым опытом катализатор предварительно обрабатывали в очищенном воздухе при 300 °С в течение 30 мин, затем снижали температуру до 200 °С. После этого в реактор подавали реакцию смесь пропана с воздухом при мольном отношении кислорода к пропану 1 и расходе 100 мл/мин. Каталитические эксперименты проводили в интервале температур 300–500 °С с шагом 50 °С. Газы реакции анализировали в режиме реального времени с использованием газового хроматографа Varian CP-3800, оборудованного метанизатором (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и двумя пламенно-ионизационными детекторами (насадочная колонка и капиллярная колонка диаметром 0.53 мм).

Конверсию пропана и селективность образования продуктов рассчитывали с использованием следующих формул:

$$X_{\text{пропан}} = \frac{\sum (n_i C_i)_{\text{продукт}}}{3n_{\text{пропан}}}, \quad S_i = \frac{n_i C_i}{\sum (n_i C_i)_{\text{продукт}}},$$

где  $C_i$ ,  $n_i$ ,  $X_{\text{пропан}}$  и  $S_i$  — число атомов углерода в молекуле  $i$ , число молей молекулы  $i$ , конверсия про-

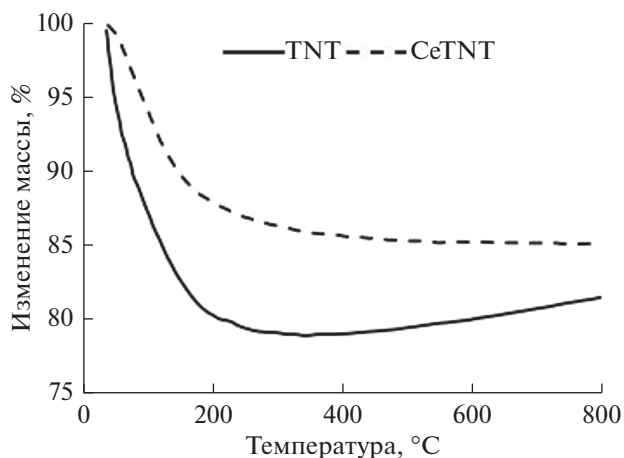


Рис 1. Кривые ТГА образцов TNT и CeTNT перед прокаливанием.

пана и селективность образования продукта  $i$  соответственно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование катализаторов.** На рис. 1 показаны кривые ТГА образцов TNT и CeTNT перед прокаливанием. Кривая ТГА для беспримесного TNT указывает на непрерывную потерю массы примерно на 22% до температуры 350 °С, затем следует небольшое увеличение массы выше 400 °С. Потеря массы объясняется потерей H<sub>2</sub>O в H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, тогда как увеличение массы после 400 °С, вероятно, связано с перекристаллизацией TNT в анатазную фазу [14, 15]. С другой стороны, церийсодержащий образец TNT показал потерю массы около 13% до температуры 480 °С. При температуре выше 480 °С явного увеличения массы образца Ce/TNT не произошло. Согласно результатам ТГА, образец Ce-TNT проявлял меньшую потерю массы по сравнению с беспримесным TNT при температурах ниже 500 °С, тем самым доказывая, что добавление церия повышает термическую стабильность TNT.

Рентгенограммы образцов катализаторов приведены на рис. 2. Непрокаленные образцы TNT и CeTNT показывают пики при углах 2θ, равных 24.5°, 28.6° и 48.6°, соответствующие плоскостям (1 0 0), (3 1 0) и (0 0 0) [9, 16]. Эти пики относятся к октаэдру H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O (JCPDS:47-0124). Отсутствие пиков, вызванных наличием Се в образце CeTNT, указывает на хорошее включение Се в структуру нанотрубки TNT. С другой стороны, пики при 2θ 25°, 38°, 48°, 54° и 55°, соответствующие анатазной фазе, появляются в рентгенограммах образцов V/CeTNT после прокалывания при 500 °С [9, 14]. Появление пиков анатаза выявило повреждение структуры трубчатой морфологии.

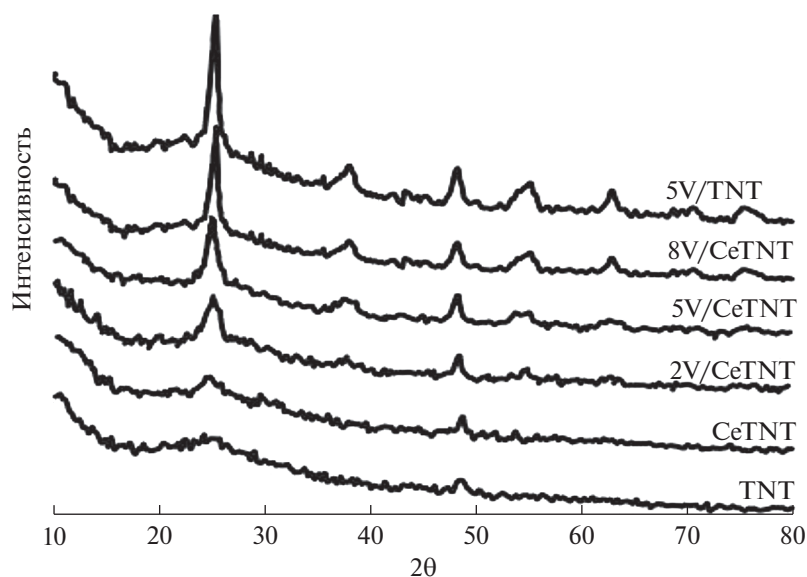


Рис. 2. Рентгенограммы образцов катализаторов.

По сравнению с 5V/CeTNT, 5V/TNT показал еще более резкие пики анатазной фазы, свидетельствующие о более сильном повреждении его структуры. На рентгенограммах образцов V/CeTNT не обнаружено пиков, связанных с кристаллической фазой  $V_2O_5$  [12, 14]. Возможно, это обусловлено высокой степенью дисперсии ванадия на поверхности TNT или образованием очень маленьких кристаллов ванадия с размерами и/или концентрациями, выходящими за предел измерения дифрактометра.

Изображения ПЭМ образцов TNT, CeTNT, 5V/TNT и 5V/CeTNT представлены на рис. 3. Непрокаленные образцы TNT и CeTNT отчетливо показывают трубчатую морфологию. Однако на рис. 3в видно, что после добавления 5 мас. % ванадия и прокаливания при  $500^\circ\text{C}$  трубчатая морфология TNT была полностью разрушена. Подобные результаты наблюдений опубликованы Cortes-Jácome и др. для катализаторов  $WO_x$ /TNT [17]. С другой стороны, образец 5V/CeTNT показал различную морфологию после пропитки и прокаливания при  $500^\circ\text{C}$ . В этом образце трубчатая морфология несколько изменилась. Некоторые нанотрубки были разбиты на небольшие наночастицы, а некоторые были превращены в стержнеобразные частицы. Более того, некоторые наночастицы и наностержни были сформированы и смешаны с нанотрубками, когда CeTNT был пропитан и прокален при  $500^\circ\text{C}$ . Хотя некоторые нетрубчатые частицы наблюдались в ПЭМ-изображении образца 5V/CeTNT, трубчатая морфология не была полностью разрушена. Это наблюдение показывает, что добавление це-

рия в трубчатую структуру повышает термическую стабильность TNT.

Удельная площадь поверхности по БЭТ и суммарный объем пор катализаторов приведены в табл. 1. Видно, что удельная поверхность и суммарный объем пор образца CeTNT ниже, чем у исходного TNT. Кроме того, после процессов пропитки и прокаливания удельная поверхность и суммарный объем пор CeTNT уменьшились. Например, удельная поверхность и суммарный объем пор образца 2V/CeTNT показали снижение на 61 и 29% по сравнению с CeTNT соответственно. Кроме того, наблюдалось дальнейшее уменьшение удельной поверхности и общего объема пор при увеличении содержания ванадия. Снижение площади поверхности и общего объема пор для пропитанных образцов можно объяснить ухудшением структуры, блокированием пор, разрушением нанотрубок и превращением в стержнеобразные частицы. Следует отметить, что потери площади поверхности и общего объема пор в образце 5V/CeTNT были меньше, чем у образца 5V/TNT, что, вероятно, объясняется меньшим повреждением трубчатой структуры, как продемонстрировано ПЭМ.

На рис. 4 приведены результаты исследования молекулярной структуры атомов ванадия, закрепленных на поверхности TNT, полученные с помощью рамановской спектроскопии. Непрокаленные TNT и CeTNT показывают полосы около  $191, 272, 405, 450, 680, 840$  и  $923\text{ см}^{-1}$ . Индексация полос рамановских спектров TNT является сложной задачей. В публикации Liu и др. [14] сообщается, что полосы около  $191, 272, 450$  и  $680\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям в  $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ .

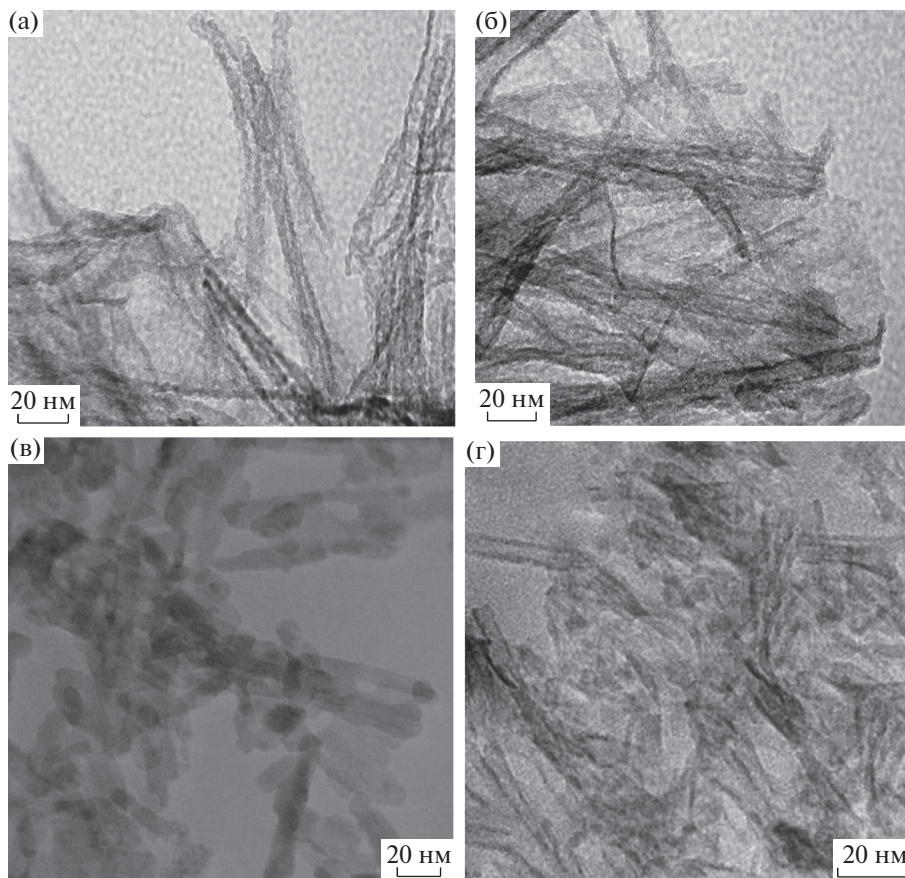


Рис. 3. ПЭМ изображения образцов: (а) TNT, (б) CeTNT, (в) 5V/TNT, (г) 5V/CeTNT.

Полоса при  $835\text{ см}^{-1}$ , вероятно, относится с колебаниям Ti–O–H, тогда как полоса при  $923\text{ см}^{-1}$  объясняется колебаниями Na–O–Ti [14]. Существование полосы, относящейся к Na–O–Ti, указывает на то, что не все ионы  $\text{Na}^+$  полностью вымыты из TNT. Следует отметить, что некоторые авторы, напротив, сообщают, что полоса около  $923\text{ см}^{-1}$  относится к обертому полюсу  $450\text{ см}^{-1}$  [9]. Согласно литературным данным, церийсодержащие материалы обычно показывают интенсивную полосу при  $456\text{ см}^{-1}$ , которую относят к  $\text{CeO}_2$  [12]. Отсутствие этой полосы, связанной с  $\text{CeO}_2$  для CeTNT, демонстрирует, что ионы церия значительно рассеяны в решетке TNT.

В случае с образцами V–Ce/TNT наблюдаются полосы при  $145, 195, 397, 515$  и  $640\text{ см}^{-1}$ , связанные с анатазной фазой, что согласуется с результатами рентгенодифракционного анализа [12, 14]. Следует отметить, что образец 5V/TNT показал относительно более интенсивные полосы анатаза по сравнению с 5V/CeTNT, что также согласуется с данными рентгенодифракционного анализа. Полосы рамановского спектра около  $235, 520, 567, 697, 927, 993$  и  $1031\text{ см}^{-1}$  относятся к разным

частицам  $\text{VO}_x$  [5]. Полоса около  $1031\text{ см}^{-1}$  относится к изолированным мономерным терминальным частицам  $\text{V=O}$ , тогда как полоса при  $927\text{ см}^{-1}$  характерна для полимерных V–O–V частиц [5, 6]. Остальные полосы, появляющиеся при  $235, 520, 567, 697$  и  $993\text{ см}^{-1}$ , связаны с кристаллическим  $\text{V}_2\text{O}_5$  [5, 6]. На рамановском спектре образцов 2V–Ce/TNT и 5V–Ce/TNT наблюдаются полосы мономерных и полимерных частиц. Однако интенсивность полосы при  $927\text{ см}^{-1}$ , относящейся к

Таблица 1. Удельная площадь поверхности по БЭТ и суммарный объем пор образцов катализаторов

Образец	Удельная площадь по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
TNT	408	1.603
CeTNT	354	1.321
2V/CeTNT	201	1.076
5V/CeTNT	169	0.911
8V/CeTNT	122	0.745
5V/TNT	78	0.732

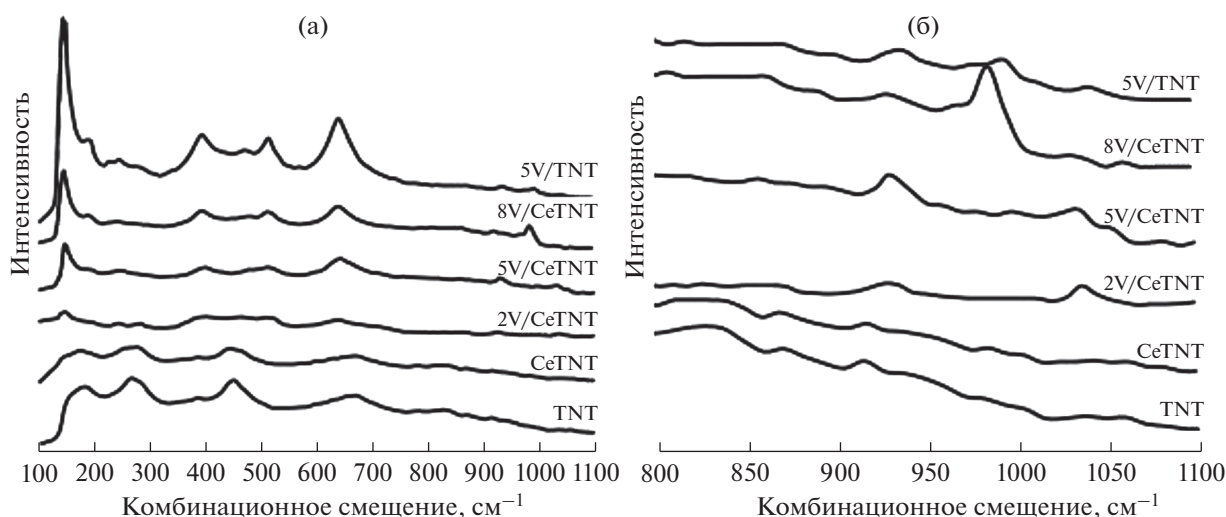


Рис. 4. Рамановские спектры образцов катализаторов.

полимерным частицам 5V/CeTNT, сильнее, чем для 2V/CeTNT, что указывает на то, что в первом образце сформировано больше полимерных частиц. С другой стороны, сравнение образцов 5V/TNT и 5V/CeTNT с одинаковым содержанием ванадия показывает, что, полоса в рамановском спектре при  $927\text{ см}^{-1}$  для образца 5V/TNT сильнее, чем для 5V/CeTNT. Эти результаты показали, что на поверхности CeTNT меньшее количество мономерных частиц  $\text{VO}_x$  превращаются в полимерные, что обусловлено меньшим повреждением структуры и более высокой площадью поверхности 5V/CeTNT при температуре прокаливания  $500^\circ\text{C}$ , как было обнаружено с помощью ПЭМ и БЭТ соответственно. Колебаний в рамановских спектрах, связанных с кристаллическим  $\text{V}_2\text{O}_5$ , для образцов 2V/CeTNT и 5V/CeTNT не обнаружено, что указывает на высокую дисперсность частиц

ванадия. Тем не менее, для катализатора с содержанием 8% ванадия отчетливо регистрируется характерная полоса в рамановском спектре кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $997\text{ см}^{-1}$ .

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов исследованы с помощью ТПВ, полученные результаты показаны на рис. 5. Все образцы проявляют пик восстановления при температуре около  $480^\circ\text{C}$ . Согласно литературным данным, для ванадийсодержащих веществ пики до  $500^\circ\text{C}$  могут быть отнесены к восстановлению мономерных и полимерных поверхностных частиц  $\text{VO}_x$  [9, 18, 19]. Согласно рис. 5 этот пик сдвигается в область более высоких температур с увеличением содержания ванадия до 5 и 8 мас. %. Известно, что максимальная температура восстановления полимерных частиц несколько выше (на  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ), чем мономерных [20]. Несмотря на это, на кривых ТПВ пики мономерных и полимерных частиц  $\text{VO}_x$  катализаторов V/CeTNT трудноразличимы.

Однако можно сделать вывод, что сдвиг пика при  $480^\circ\text{C}$  до более высоких температур с увеличением содержания ванадия может быть обусловлен дальнейшей полимеризацией мономерных ванадиевых частиц, как это уже было обнаружено методом рамановской спектроскопии. Рассматривая образцы 5V/TNT и 5V/CeTNT, можно заметить, что температура максимума поглощения водорода несколько повысилась для 5V/TNT. Этот эффект может быть связан с образованием большего количества полимерных частиц  $\text{VO}_x$  на поверхности 5V/TNT по сравнению с 5V/CeTNT. Это наблюдение согласуется с результатами рамановской спектроскопии, обсуждавшимися ранее.

**Результаты каталитических экспериментов по окислительному дегидрированию пропана на об-**

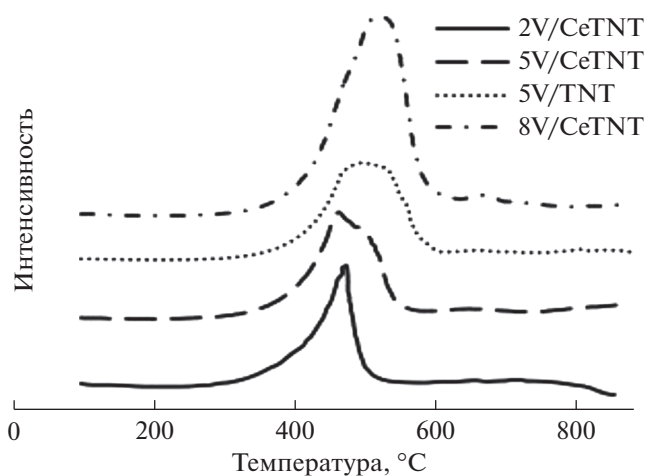


Рис. 5. Кривые ТПВ образцов катализаторов.

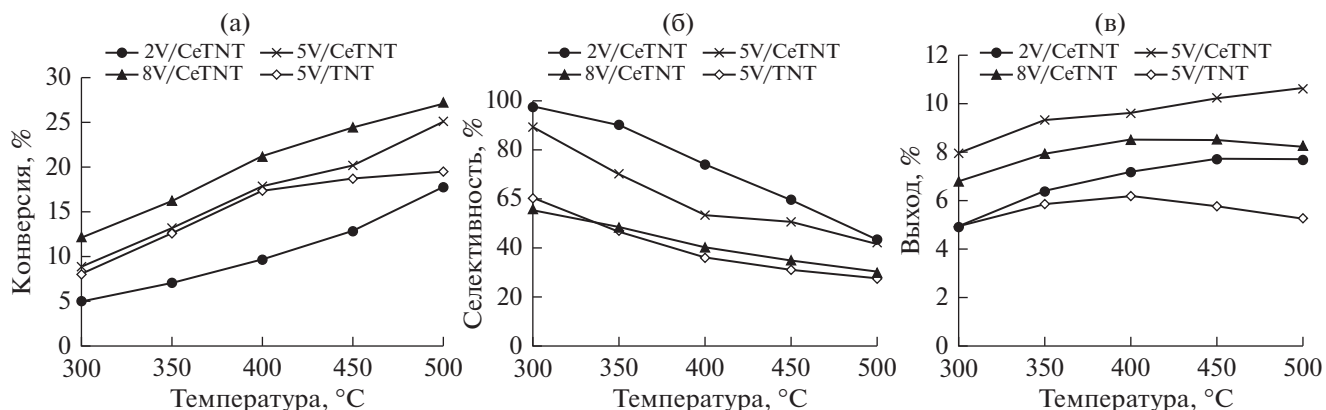


Рис. 6. Конверсия (а), селективность (б), и выход (в) для образцов катализаторов.

разцах катализатора в зависимости от температуры реакции показаны на рис. 6. Основным продуктом реакции был пропилен. Также были обнаружены оксиды углерода и следы метана и этилена, образовавшиеся в результате глубокого окисления и крекинга пропана и пропилена. Как видно на рис. 6а, конверсия пропана возрастает при повышении температуры от 300 до 500°C. Однако селективность образования пропилена изменяется антибатно конверсии: с ростом температуры реакции селективность по пропилену уменьшается. Аналогичные тенденции отмечаются для ванадийсодержащих материалов при окислительном дегидрировании пропана.

Согласно рис. 6, с увеличением содержания ванадия при одинаковых температурах наблюдается общий рост конверсии пропана. С другой стороны, увеличение содержания ванадия приводит к снижению селективности образования пропилена. Согласно рис. 6в, выход пропилена возрастает с увеличением содержания ванадия от 2 до 5 мас. %. Однако с дальнейшим увеличением содержания ванадия от 5 до 8 мас. % выход пропилена снижается. Несмотря на то, что конверсия и селективность образования пропилена на катализаторе 5V/CeTNT были не наивысшими, выход пропилена был самым высоким во всем температурном интервале. Кроме того, катализатор 8V/CeTNT показал самый низкий выход пропилена.

Известно, что частицы ванадия и их дисперсность играют очень важную роль в окислительном дегидрировании пропана. Согласно литературным данным, поверхностные частицы кислорода растут с увеличением содержания ванадия [5]. Результаты ТПВ также показали, что с увеличением содержания ванадия площадь пиков ТПВ возрастает из-за большего поглощения водорода. Рост поглощения водорода показывает, что кислородная емкость катализаторов увеличилась. С ростом емкости кислорода на поверхности ка-

тализатора увеличивается его доступность, что, соответственно, приводит к увеличению конверсии пропана.

Как показали результаты рамановской спектроскопии, при содержании ванадия 2 мас. % мономерные частицы  $VO_x$  являются преобладающей фазой на поверхности TNT. С увеличением содержания ванадия до 5 мас. % некоторые изолированные монованадаты превращаются в поливанадаты. Наконец, при содержании ванадия 8 мас. % обнаруживается кристаллическая фаза  $V_2O_5$ . Считается, что мономерные частицы  $VO_x$  являются более селективными, чем полимерные  $VO_x$  и кристаллические частицы  $V_2O_5$  в последовательности увеличения селективности: мономерные частицы  $VO_x >$  полимерные частицы  $VO_x >$  объемная фаза  $V_2O_5$  [4, 5, 21].

Согласно механизму, предложенному Кунгом [6, 22], мостиковые атомы кислорода V—O—V полимерных частиц позволяют образовывать алкоксидные интермедиаты, которые далее окисляются с образованием продуктов  $CO_x$ . Более того, увеличенные поверхностные частицы кислорода при более высоком содержании ванадия могут увеличить образование  $CO_x$  путем перекисления пропилена. Эти наблюдения показывают, что мономерные частицы  $VO_x$  более селективны, но менее активны, чем полимерные частицы  $VO_x$ .

Как видно на рис. 6, конверсия пропана на образце 5V/TNT сопоставима с конверсией на образце 5V/CeTNT. Тем не менее, селективность образования пропилена выше для церийсодержащего образца, в результате этого выход пропилена также выше. Чем меньше повреждение структуры при температуре прокаливании 500°C, тем выше площадь поверхности и, что наиболее важно, большее количество мономерных частиц  $VO_x$  может быть основанием для объяснения более высокой селективности образования пропилена

на катализаторе 5V/CeTNT по сравнению с 5V/TNT.

Церийсодержащие нанотрубки  $\text{TiO}_2$  были синтезированы с помощью гидротермального метода и использованы в качестве носителя для пропитки ванадием в количестве 2, 5 и 8 мас. %. Добавление церия в структуру TNT вызвало повышенную термическую стабильность TNT, которая привела к меньшему повреждению структуры TNT при температуре прокаливания  $500^\circ\text{C}$ . В результате церийсодержащий образец TNT показал более высокую площадь поверхности после пропитки и прокаливания и вмещал большее количество мономерных частиц  $\text{VO}_x$ . Это явление обуславливало большую селективность пропилена для церийсодержащего образца TNT по сравнению с образцом без церия. Кроме того, увеличение содержания ванадия привело к росту конверсии пропана наряду с падением селективности образования пропилена вследствие уменьшения количества мономерных частиц  $\text{VO}_x$ , которые были более селективными, но менее активными, чем другие частицы ванадия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Testova N.V., Shalygin A.S., Kaichev V.V., Glazneva T.S., Paukshits E.A., Parmon V.N.* // Appl. Catal. A-Gen. 2015. V. 505. P. 441.
2. *Varzaneh A.Z., Towfighi J., Sahebdehfar S., Bahrami H.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 121. P. 11.
3. *Ascoop I., Galvita V.V., Alexopoulos K., Reyniers M.-F., Van Der Voort P., Bliznuk V., Marin G.B.* // J. Catal. 2016. V. 335. P. 1.
4. *Zhang H., Cao S., Zou Y., Yi-Meng Wang, Zhou X., Shen Y., Zheng X.* // Catal. Commun. 2014. V. 45. P. 158.
5. *Moghaddam M.S., Towfighi J.* // J. Chem. Petrol. Eng. 2017. V. 51. P. 2.
6. *Bulánek R., Kalužová A., Setnička M., Zukal A., Čičmanec P., Mayerová J.* // Catal. Today. 2012. V. 179. P. 149.
7. *Cavani F., Ballarini N., Cericola A.* // Catal. Today. 2007. V. 127. P. 113.
8. *Neelgund G.M., Shivashankar S.A., Chethana B.K., Sahoo P.P., Rao K.J.* // Bulletin of Materials Science. 2011. V. 34. P. 1163.
9. *Shahbazi Kootenaee A.H., Towfighi J., Khodadadi A., Mortazavi Y.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 298. P. 26.
10. *Wong C.L., Tan Y.N., Mohamed A.R.* // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. P. 1669.
11. *Taylor M.N., Carley A.F., Davies T.E., Taylor S.H.* // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 1660.
12. *Liu J., Sun Q., Fu Y., Zhao H., Auroux A., Shen J.* // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 155.
13. *Nguyen V.-K., Park J.-H., Shin C.-H.* // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 31. P. 582.
14. *Liu J., Fu Y., Sun Q., Shen J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 116. P. 614.
15. *Xu J.-C., Lu M., Guo X.-Y., Li H.-L.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2005. V. 226. P. 123.
16. *Xiong L., Zhong Q., Chen Q., Zhang S.* // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 30. P. 836.
17. *Cortes-Jácome M.A., Morales M., Angeles Chavez C., Ramírez-Verduzco L.F., López-Salinas E., Toledo-Antonio J.A.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 6605.
18. *Wang X., Zhou G., Chen Z., Jiang W., Zhou H.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 223. P. 261.
19. *Fornés V., López C., López H.H., Martínez A.* // Appl. Catal. A-Gen. 2003. V. 249. P. 345.
20. *Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Rainone F., Renken A.* // J. Catal. 2002. V. 205. P. 115.
21. *Chen S., Ma F., Xu A., Wang L., Chen F., Lu W.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 289. P. 316.
22. *Eley D.D., Pines H., Haag W.O.* // Advances in catalysis. V. 40. (Academic Press, San Diego, Calif., 1994).