

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Мишанин Игорь Игоревич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CO₂ И O₂ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Научный руководитель:
д.х.н. Богдан В.И.

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И ВОЗМОЖНЫЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ	9
1.1.1. Пиролиз предельных углеводородов	9
1.1.2. Окислительная конденсация метана	10
1.1.3. Дегидратация этилового спирта	12
1.1.4. Катализ в сверхкритических условиях	13
1.2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	15
1.2.1. ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя	17
1.2.1.1. Смешанные оксидные катализаторы MoVNbTeO в ОДЭ	20
1.2.1.2. Физико-химические характеристики катализаторов MoVNbTeO	26
1.2.2. Окислительное дегидрирование этана с использованием CO ₂ в качестве окислителя	33
1.2.2.1. Cr-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ	34
1.2.2.2. Ga-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ	37
1.2.2.3. Au-содержащие катализаторы ОДЭ	38
1.2.2.4. Co и Ca-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ	39
1.2.3. Окислительное дегидрирование этана с использованием N ₂ O в качестве окислителя	41
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2.1. КАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАГЕНТЫ	43
2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	51
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	58
3.1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА	58
3.1.1. Влияние химического состава материала реактора на ОДЭ	58
3.1.2. ОДЭ с использованием CO ₂ на оксидных катализаторах	62
3.1.3. ОДЭ на Fe-Cr/C катализаторе	68
3.2. ОДЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ O ₂ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА MoVNbTeO КАТАЛИЗАТОРЕ	75
3.2.1. ОДЭ в проточном режиме и физико-химическое исследование катализатора	75
3.2.2. ОДЭ в периодическом режиме	90
3.2.3. ОДЭ на MoVTeNbO катализаторе при повышенном давлении	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	101

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОДЭ окислительное дегидрирование этана

ОКМ окислительная конденсация метана

ОД окислительное дегидрирование

РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА рентгенофазовый анализ

ТПВ температурно-программируемое восстановление

СЭМ сканирующая электронная микроскопия

ИК инфракрасный

СКФ сверхкритический флюид

СК сверхкритический

СКВ сверхкритическая вода

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ненасыщенные углеводороды, такие как этилен, пропилен, бутилен и изобутилен являются важными промежуточными продуктами в нефтехимической промышленности. При этом мировое производство этилена, которое в 2013 году составляло 150 млн. тонн, на сегодняшний день является самым крупнотоннажным среди перечисленных соединений [1]. Наиболее широко этилен используют в производстве полиэтилена, поливинилхлорида, оксида этилена, дихлорэтана, винилацетата и этилбензола.

Сегодня в промышленности этилен получают в основном термическим и каталитическим крекингом. Эти процессы требуют высоких температур (до 900°C), которые достигаются путём сжигания топлива с образованием огромного количества CO₂ (180–200 миллионов т/год), выделяющегося в атмосферу. [2]. Еще одним способом получения этилена в промышленности является прямое дегидрирование этана. Однако данному процессу присущи такие недостатки, как термодинамические ограничения конверсии этана, высокая энергоёмкость и быстрая дезактивация катализаторов.

Альтернативным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана (ОДЭ). В качестве окислителя в процессе каталитического ОДЭ может выступать кислород (чистый или в составе воздуха), закись азота и диоксид углерода. Ранее установлено, что наилучшие результаты в ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя показывают смешанные оксидные катализаторы MoVTeNbO, которые при температуре (400°C) обеспечивают селективность по этилену 90% при конверсии этана 60%. Эффективность катализаторов MoVTeNbO в ОДЭ связывают с наличием в их составе орторомбической фазы M1. Ключевой проблемой при использовании данной каталитической системы является её низкая термостабильность в условиях ОДЭ и, как следствие, быстрая необратимая дезактивация.

ОДЭ с использованием диоксида углерода протекает с заметными конверсиями при температурах выше 600°C. В качестве катализаторов используют

системы на основе оксидов Fe, Ga, Ni, Cr нанесенных на SiO₂, Al₂O₃, MCM-41, MgO и др. носители. Основными проблемами в этом случае являются низкая селективность и зауглероживание поверхности катализатора.

Цели и задачи работы. Основной целью настоящей работы является комплексное исследование реакции каталитического ОДЭ с использованием в качестве окислителей кислорода и диоксида углерода. В рамках указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследован процесс ОДЭ с использованием диоксида углерода в качестве окислителя при атмосферном давлении на оксидных каталитических системах. Проведена оценка влияния химического состава материала реактора на конверсию реагентов в газовой фазе. Синтезирован новый эффективный и селективный Fe-содержащий катализатор на основе углеродного носителя - Сибунита.
2. Исследован процесс ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя при атмосферном давлении на катализаторе MoVNbTeO. Установлены причины дезактивации данной каталитической системы. Изучен процесс ОДЭ в периодическом режиме с отдельной подачей реагентов. Проведено сравнение с непрерывным режимом дегидрирования с использованием углеводородно-кислородной смеси.
3. Впервые проведен процесс ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя при высоком давлении. Выявлены реакционные параметры окислительного дегидрирования этана, определяющих стабильность активной фазы M1 катализатора MoVNbTeO.

Научная новизна работы. В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Синтезирован новый оксидный Fe-Cr/C катализатор для ОДЭ диоксидом углерода. Впервые показано, что данная каталитическая система способна к *in situ* регенерации в потоке CO₂ по реакции Будуара-Белла в отличие от всех других Fe-нанесенных катализаторов. Это явление связано с восстановительными фазовыми переходами оксидов железа на поверхности Сибунита, что подтверждается данными РФЭС, ТПВ и магнитометрическим методом.

2. Разработан оригинальный метод оценки количества активного решеточного кислорода катализатора MoVNbTeO в ОДЭ с использованием отдельной подачи реагентов, заключающийся в титровании кислорода катализатора этаном.

3. Впервые показано, что увеличение общего давления в системе приводит к значительному снижению температуры ОДЭ с $360\text{ }^\circ\text{C}$ при 1 атм до $280\text{ }^\circ\text{C}$ при 100 атм. Установлены реакционные параметры ОДЭ, при которых не происходит необратимой дезактивации катализатора MoVNbTeO , связанной с сублимацией теллура и разрушением фазы М1.

Практическая ценность.

1. Разработаны высокоэффективные Fe-Cr нанесенные на углеродный носитель оксидные катализаторы ОДЭ. Обнаружена способность данной каталитической системы к регенерации посредством периодического пропуска CO_2 без этана через реактор при $650\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Использование реактора, изготовленного из стали марки 12X18H10T, позволяет проводить процесс ОДЭ диоксидом углерода в газовой фазе, что значительно ниже промышленных вариантов дегидрирования. Селективность по этилену составляет 87% при конверсии этана 40% в изотермическом режиме $T=650\text{ }^\circ\text{C}$.

3. С установлением причины дезактивации смешанного оксидного катализатора MoVNbTeO разработана новая методика проведения ОДЭ кислород-содержащей реакционной смесью при высоком давлении и низкой температуре, позволившая увеличить производительность по этилену с 240 до $290\text{ г}_{\text{C}_2\text{H}_4}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{кг}^{-1}_{\text{кат}}$. Катализатор стабильно работает не менее 40 часов.

4. Разработана оригинальная методика, позволяющая определять количество активного в процессе ОДЭ решеточного кислорода катализатора MoVNbTeO .

Положения, выносимые на защиту:

– Ключевым фактором, ответственным за необратимую дезактивацию катализатора MoVNbTeO в процессе ОДЭ, является низкая термостабильность образца. Повышение общего давления системы позволяет значительно снизить

температуру ОДЭ и таким образом избежать дезактивации MoVNbTeO катализатора.

– Количество активного решеточного кислорода катализатора MoVNbTeO, принимающего участие в процессе ОДЭ, может быть оценено с использованием периодического режима подачи реагентов.

– Использование Сибунита в качестве носителя для Fe-Cr оксидного катализатора облегчает фазовые переходы $Fe_2O_3 \leftrightarrow Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO \leftrightarrow Fe$ в процессе ОДЭ с участием CO_2 и позволяет реактивировать поверхность каталитической системы при температуре реакции в отличие от оксидных носителей.

Личный вклад автора. Автором были проведены все экспериментальные работы, включая сбор установок по ОДЭ для работы под давлением, проведение всех каталитических экспериментов, а также приготовление катализаторов. Написан литературный обзор, проведены обработка и обсуждение материалов, полученных в сотрудничестве с Центром коллективного пользования МГУ, Отделом структурных исследований ИОХ РАН и НИЦ «Курчатовский институт». На основе полученных экспериментальных данных представлены доклады на научных конференциях и опубликованы статьи.

Апробация работы и публикации. Основные результаты научно-квалификационной работы были представлены на XII Европейском конгрессе по катализу «EuropaCat-XII» "Катализ: сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов" (Казань, 2015), на VIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), на V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016), на III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), на X Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Ростов-на-Дону, 2019).

По материалам работы опубликовано 4 статьи в профильных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и в 5 публикациях в сборниках тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка литературы. Работа изложена на 114 стр., содержит 41 рис., 1 диаграмму и 19 табл., список литературы состоит из 193 библиографических ссылок.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И ВОЗМОЖНЫЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ

1.1.1. Пиролиз предельных углеводородов

На сегодняшний день основным методом получения этилена и пропилена в промышленности остаётся паровой крекинг нефти или соответствующего алкана [2, 3]. Процесс проводят при 750–900°C. При данной температуре предварительно нагретая до 650 °C нефть подаётся вместе с перегретым паром в длинные (12–25 м) металлические трубки, сделанные из никель-хромовых сплавов. В них углеводороды крекируются по свободно-радикальному механизму на более лёгкие олефины. Данный процесс является одним из наиболее энергоёмких в химической промышленности:



Кроме того, возможно протекание побочных процессов изомеризации, дегидроциклизации, полимеризации и конденсации, приводящих, в конечном счете, к зауглероживанию поверхности реактора. Регенерацию реакторного блока проводят воздухом при высокой температуре.

В таблице 1 приведены данные по выходам продуктов при пиролизе газообразного и жидкого сырья.

Таблица 1. Выходы продуктов при пиролизе углеводородов [4]

Продукты	Выход, % масс.				
	Газообразное сырье			Жидкое сырье	
	этан	пропан	бутаны	нефть	газойль
Водород и метан	13	28	24	26	23
Этилен	80	45	37	30	25
Пропилен	1,11	14,0	16,4	14,1	14,4
Бутадиен	1,4	2	2	4,5	5
бутены	1,6	1	6,4	8	6
C5 и выше	1,6	9	12,6	18,5	32

Как видно из данных, представленных в таблице 1, при пиролизе основным продуктом является этилен, в то время как выход пропилена в данном процессе значительно меньше, хотя спрос на него растёт быстрее, чем на этилен [4]. Таким образом, текущее производство олефинов в ближайшем будущем может не соответствовать растущему спросу на олефины. Соответственно, остро стоит вопрос об улучшении технологии производства низших олефинов.

1.1.2. Окислительная конденсация метана

Как известно, метан является основным компонентом природного газа, из которого может быть получено большое количество важных для промышленности органических соединений. За последние 50 лет были предприняты значительные усилия для превращения метана в более ценные продукты [5-34]. Особое внимание было уделено процессу окислительной конденсации метана (ОКМ) с образованием C_2 -углеводородов, в том числе этилена. Первая работа, выполненная в этом направлении, была опубликована в 1980 году [9]. В патенте описаны процессы превращения углеводородов, в частности метана, с образованием смесей, обогащенных этиленом и бензолом, при взаимодействии с оксидными системами, а также благородными металлами (платиной, иридием и палладием). Вскоре после этого появились первые журнальные публикации [10, 11], положившие начало интенсивному исследованию процесса ОКМ. В последующие годы большое внимание уделялось изучению механизма ОКМ, а также созданию высокоэффективных каталитических систем. Были опубликованы обзорные работы на эту тему [13-18].

Установлено, что наиболее эффективно процесс ОКМ протекает в температурном диапазоне 700-850 °С, а в качестве катализаторов могут выступать оксиды щелочноземельных металлов, модифицированные ионами щелочных металлов [12]; оксиды редкоземельных металлов, смешанные оксиды редкоземельных и щелочноземельных металлов [19-21], а также сложные оксиды

на основе оксида марганца, модифицирование которых ионами щелочных металлов позволяет значительно увеличить селективность по этилену [22-24]. К последней группе относится наиболее селективная каталитическая система Na-W-Mn/SiO₂, впервые синтезированная в 1992 году [25] и с тех пор активно исследуемая [26-28]. На данном катализаторе в процессе ОКМ удается достичь 80% селективности по этилену при конверсии метана 20%.

Считается, что процесс ОКМ протекает по гомогенно-гетерогенному механизму. Первичными продуктами при взаимодействии метана с активными центрами оксидного катализатора являются метильные радикалы. Однако в литературе нет единого мнения о том, как именно происходит генерация радикалов. Рассматриваются два варианта образования CH₃•:

1. Гомолитический разрыв связи C–H в молекуле метана при взаимодействии с окислительным центром катализатора [14]:



2. Гетеролитический разрыв связи C–H на основных центрах катализатора [16]:



Далее в газовой фазе происходит рекомбинация метильных радикалов с образованием этана. Дегидрирование этана с образованием этилена может протекать как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе. Реокисление катализатора происходит по механизму дегидроксилирования с промежуточным образованием кислородных вакансий []_s, которые затем окисляются кислородом газовой фазы [29]:



Стоит отметить, что стадии 7 и 8 не реализуются для оксидных катализаторов с высокой энергией связи решеточного кислорода. Такой вывод был сделан на основании энергий связи поверхностного кислорода в оксидных системах Li/MgO, K/Al₂O₃, Pb/Al₂O₃ и Nd/MgO [30], полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) *in situ*. В этом случае молекулярный кислород

взаимодействует с гидроксигруппой без промежуточного образования кислородных вакансий.

Получение этилена из метана принесло бы огромные экономические выгоды, однако за тридцать лет исследований не удалось получить коммерческий катализатор ОКМ.

1.1.3. Дегидратация этилового спирта

В первой половине XX в. в США и Западной Европе широко использовался процесс получения этилена из этанола. Первые производственные установки, созданные на территории Индии и Бразилии, обладали мощностью 20-30 тыс. т этилена/год. Однако с развитием нефтехимической промышленности процесс дегидратации этанола стал применяться реже. В настоящее время в связи с сокращением нефтяных ресурсов, а также на фоне серьезных экологических проблем, производству этилена из этанола, получаемого из возобновляемых источников сырья, уделяется большое внимание [36-43]. Уже в сентябре 2010 г. было запущено первое крупнотоннажное производство этилена из этанола компанией Braskem в Бразилии с мощностью по этилену – 200 тыс. т/год.

Известно множество каталитических систем, успешно используемых для дегидратации этанола до этилена. В качестве катализаторов могут выступать оксиды переходных металлов (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2), нанесенные на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41,42]; соли вольфрамфосфорной кислоты $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Ag}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; нанесенная на мезопористый носитель кремневольфрамвая кислота $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$ [40,43], а также цеолиты типа ZSM-5 [38]. Так, например, на катализаторе $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже при 460 °C удается достичь 98,7% выхода этилена [42]. Использование же в качестве катализатора нанесенной системы $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$ позволяет снизить температуру процесса до 250 °C с близким к 100% выходом этилена [43]. В том же температурном диапазоне работают и цеолитные катализаторы [37]. Так при 240 °C на цеолитном катализаторе HZSM-5 конверсия этанола и селективность по этилену близки к 99%. При этом катализатор стабильно работает более 600 часов!

1.1.4. Катализ в сверхкритических условиях

Как известно, переход газовой смеси в сверхкритическое (СК) состояние связан с увеличением температуры и давления в системе [44, 45]. В последние 40 лет число исследований, посвященных сверхкритическим флюидам, стремительно растёт. Сегодня сверхкритические флюиды широко используются как в физических, так и химических процессах, таких как: СКФ-экстракция, СКФ-хроматография, импрегнация природных и синтетических материалов, переработка отходов, а также использование в качестве растворителей и/или реагентов в катализе [46-56]. Также установлено, что проведение ряда гетерогенно-каталитических реакций при температуре и давлении выше критической точки позволяет решить проблему дезактивации катализаторов. Так в работе [57] проведено сравнение реакций изомеризации н-бутана, алкилирования изобутана C_4 -олефинами и олигомеризации бутиленов в газовой фазе и сверхкритических условиях. Установлено, что при проведении процесса изомеризации н-бутана в газовой фазе в температурном диапазоне 150–300 °С при атмосферном и повышенных давлениях на сульфатированном оксиде циркония, а также нанесенных на TiO_2 гетерополикислотах $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ и $H_3[PW_{12}O_{40}]$ происходит быстрая дезактивация катализаторов. При переходе к температурам и давлениям выше критической точки наблюдается полная или частичная регенерация поверхности катализаторов *in situ*. Аналогичная картина наблюдается и для процесса олигомеризации бутиленов. В газовой фазе катализаторы $H_4[SiW_{12}O_{40}]/TiO_2$ и $H_3[PW_{12}O_{40}]/TiO_2$ показывают низкую активность и быстро дезактивируются, а при увеличении давления до 40 атм достигается практически полная реактивация катализатора. При этом каталитические системы стабильно работают на протяжении всего времени эксперимента.

На сегодняшний день наиболее широко используются СК диоксид углерода, этан, пропан и вода [58]. Среди вышеперечисленных особое место занимает CO_2 . Данный СКФ обладает рядом достоинств, определяющих его широкое

использование. Он относительно дешев, не горюч, не токсичен, обладает критическими параметрами, которые легко достичь в лаборатории.

C_2 - C_3 алканы широко применяют как СКФ, однако они способны легко воспламеняться, что накладывает определенные ограничения на их использование.

Сверхкритическая вода (СКВ) ($T > 374$ °C, $P > 220$ бар) также играет важную роль при проведении процессов в сверхкритических условиях. Её используют в качестве среды в химических реакциях [59, 60], а также для утилизации органических отходов, присутствующих в водных стоках/биомассе, в процессе газификации до H_2 , CH_4 , CO и чистой воды [61-65].

Известно несколько работ по дегидрированию алканов нормального строения C_{10} - C_{14} в соответствующие алкены при параметрах процесса выше критической точки на Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 катализаторе [66, 67]. Процесс исследовали в температурном диапазоне 400—450°C и давлениях 17—44 атм. Установлено, что проведение реакции при температуре и давлении выше критической точки способствует увеличению конверсии в несколько раз по сравнению с субкритической областью. При этом катализатор стабильно работает на протяжении всего времени эксперимента (100 часов).

Таким образом, существует ряд альтернатив промышленным методам получения олефинов. Однако в связи с растущим спросом полимерной промышленности на мономеры и потребностью в глубокой, энергоэффективной переработке природного, попутного и нефтезаводских газов в настоящее время остро стоит вопрос разработки процессов дегидрирования лёгких углеводородов, в частности этана. Одним из путей решения данной проблемы может стать использование варианта окислительного дегидрирования (ОД) низших алканов.

1.2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Процесс окислительного дегидрирования углеводородов в сравнении с прямым дегидрированием обладает рядом преимуществ. Во-первых, в отличие от прямого дегидрирования в данном случае удастся избежать термодинамического ограничения конверсии углеводорода за счет включения в процесс окислителя (табл. 2).

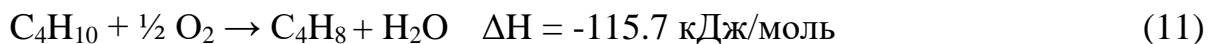
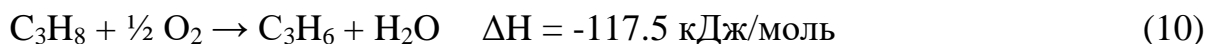
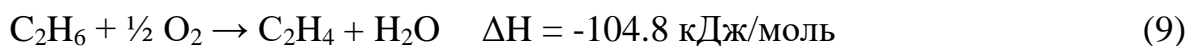
Таблица 2. Термодинамическая оценка выходов олефинов при прямом дегидрировании алканов* [68].

Т, °С	Равновесная конверсия углеводорода, %			
	этан	пропан	н-бутан	изобутан
427	2	6	14,5	23,5
477	4	12	28	46
527	9	23	48	72
Выход, % (мол.)	Температура, при которой достигается равновесная конверсия углеводорода(°С)			
	этан	пропан	н-бутан	изобутан
30	660	540	505	490
40	695	570	530	515
50	725	595	550	540

* Оценка приведена для чистого углеводорода, P=1 атм.

Во-вторых, при окислительном варианте дегидрирования кислород, введённый вместе с исходным сырьём, препятствует образованию углерода на поверхности катализатора, реагируя с его предшественниками.

Стоит отметить, что в отличие от прямого дегидрирования, процесс ОД является экзотермическим, что делает его менее энергоёмким, однако при этом возникает другая проблема, связанная с отводом избыточного тепла, выделяемого в ходе реакции [69]:



Как отмечалось ранее, интерес к высокоселективным каталитическим системам окислительного дегидрирования связан, прежде всего, с возрастающей мировой потребностью в олефинах.

Первые работы по окислительному дегидрированию (ОД) появились ещё в конце 1950-х – начале 1960-х годов и были связаны с получением бутадиена из бутана и бутена [70–75]. При использовании в качестве катализатора молибдата висмута в реакции ОД нормальных бутенов удалось достичь 80%-ной конверсии при селективности по бутадиену равной 90% [75]. Стоит отметить, что первооткрывателем молибдата висмута, как ключевого компонента катализаторов ОД, является R.K. Grasselli [76], который внес огромный вклад в изучение каталитических процессов окисления углеводородов [77, 78].

Себестоимость бутадиена, полученного окислительным дегидрированием, на 20–25% ниже, чем при использовании метода неокислительного дегидрирования, но выше капитальные затраты. В США в конце XX в. более 50% бутадиена получали методом ОД [79]. Недостатком процесса является его взрывоопасность. В качестве катализаторов ОД использовались оксидные системы на основе Fe/Zn/Cr и Ca/Ni/PO₄, промотированные хромом [79].

Традиционно в качестве окислителя в процессе ОД углеводородов используется кислород. Однако в последние десятилетия много внимания уделяется процессу окислительного дегидрирования углеводородов с использованием CO₂ в качестве окислителя [80-83]. Известно также несколько работ, где в качестве окислителя выступал N₂O.

В настоящее время метод ОД активно развивается и уже используется для превращения таких соединений, как: этилбензол (в стирол), метанол (в формальдегид), пропан (в пропилен), изомасляная кислота (в метакриловую), этан (в этилен). Именно окислительному дегидрированию этана (ОДЭ) посвящены последующие главы.

1.2.1. Окислительное дегидрирование этана с использованием кислорода в качестве окислителя

Многие катализаторы, проявляющие высокую активность в процессе ОКМ, используются также и в ОДЭ. К ним относятся оксиды щелочноземельных металлов, модифицированные ионами щелочных металлов, а также хлориды щелочных и щелочноземельных металлов [84-91]. ОДЭ на этих каталитических системах протекает при температурах выше 600 °С посредством гетеролитического разрыва С–Н связей с образованием этильных радикалов, дальнейшее превращение которых происходит в газовой фазе. Наибольшую селективность по этилену (выше 90%) при конверсии этана более 20% показали Li/MgO и Li/CaO катализаторы. Однако стоит отметить, что авторы работ во всех случаях, где использовалась промотирующая добавка лития, отмечали потерю части промотора в ходе проведения процесса при температурах выше 700 °С. Высоких выходов этилена удается также достичь с использованием смешанной оксидной системы BaCl₂/TiO₂/SnO₂ (до 60%) при 720 °С [91].

Интересные данные были получены при использовании платиновых катализаторов на керамических сотовых носителях в условиях коротких времен контакта (миллисекунды): селективность в данном случае достигала 65–70% при конверсии 60% в температурном диапазоне 800–900 °С в автотермическом режиме [92].

Также широкое распространение получило изучение катализаторов на основе оксидов переходных металлов [93-125]. Много внимания уделяется Ni-содержащим смешанным оксидным системам. Относительно дешевые [96] и простые в приготовлении никелевые катализаторы показывают высокую активность в процессе ОДЭ [97-108]. С использованием методов комбинаторной химии был найден оптимальный состав для катализатора Ni_{0.62}Ta_{0.10}Nb_{0.28}O_x [97]. На данной каталитической системе в процессе ОДЭ удалось достичь 20,5% конверсии этана при селективности по этилену 86,2%. Системы на основе допированного оксида никеля, как катализаторы ОДЭ, подробно описаны и исследованы в работах

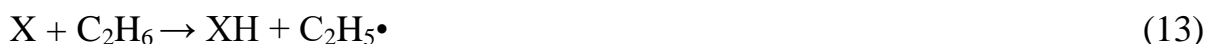
Е. Heracleous и А. Lemonidou [98]. Так в работе [98] разработаны эффективные Ni–Me (Me = Mo, V, Nb, Ta, Co) оксидные катализаторы ОДЭ, нанесенные на Al_2O_3 . При 450 °С конверсия этана была выше 40% при селективности по этилену выше 80%. В работах [99, 100] рассмотрены каталитические свойства и кинетические закономерности ОДЭ на Ni-Nb-О смешанной оксидной системе. Показано, что уже при 400 °С удается достичь 46% выхода этилена при селективности выше 90%.

В работе [102] на модифицированном 5% Nb_2O_5/NiO катализаторе при 410 °С удалось достичь 60% конверсии этана при селективности по этилену 68%. Промотирование Ni-Nb катализатора смешанным оксидом $Ce_xZr_{1-x}O_2$, обладающего высокой ёмкостью по кислороду, позволило увеличить производительность по этилену более чем в 4 раза [103].

Заменой Al_2O_3 на TiO_2 в никелевом оксидном катализаторе удалось увеличить конверсию этана с 10 до 17 % и селективность по этилену с 71 до 89%. В исследовании [104] показано, что смешанный оксидный катализатора NiO/ TiO_2 может быть столь же эффективным в ОДЭ, как и наиболее селективные промотированные NiO катализаторы, о которых сообщалось ранее в литературе [97], с тем преимуществом, что рассматриваемая каталитическая система содержит меньшее количество никеля, благодаря чему NiO/ TiO_2 меньше подвержен спеканию и, как следствие, обладает большей стабильностью. Также в исследовании [108] обнаружено, что с уменьшением размеров кристаллитов NiO значительно растет активность образцов, что напрямую связано с количеством активных центров на поверхности катализатора.

Интересные результаты были получены в работе [109] на высокоэффективных нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$ V-Sb-О катализаторах, разработанных отечественными учеными [110]. На данных катализаторах в процессе окисления этана при температурах выше 400 °С наблюдалось образование водорода, причем с повышением температуры его концентрация резко возрастала и в определенный момент даже превышала концентрацию образующегося олефина. На V-содержащих оксидных катализаторах водород появлялся лишь при практически полном расходе кислорода, тогда как на V-Sb-О образце соотношение

$\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4$ было выше 1 даже при высоких концентрациях кислорода. Для последнего случая предложен следующий механизм образования водорода [109]:



Где X – любая частица в газовой фазе, обладающая сродством к атому водорода (O_2 , $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ и др.).

В настоящее время наиболее широко и подробно исследуют катализаторы на основе оксидов ванадия и молибдена. Первая работа на массивных V-Mo-X оксидных системах, где X – промотирующая добавка оксида Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, или Se, появилась ещё в 1978 году [95]. С этой публикации началось интенсивное исследование процессов низкотемпературного окисления легких алканов [111-119]. Одной из систем, показавшей наилучшие результаты в ОДЭ, является смешанный оксидный катализатор Mo-V-Te-Nb-O [111, 112]. После оптимизации состава катализатора на данной каталитической системе в процессе ОДЭ удается достичь 53 % выхода этилена. Более подробно этот катализатор будет описан в следующих главах.

Большое внимание уделяется исследованиям по ОДЭ с использованием оксидных катализаторов на основе молибдена и ванадия с использованием различных носителей [120-124], так как для промышленности особенно важны результаты, полученные для нанесённых каталитических систем. Однако было установлено, что нанесённые оксиды MoO_3 и V_2O_5 без добавок показывают активность и селективность намного ниже полученной на смешанных оксидных катализаторах на их основе, но содержащих Te, Nb, Sb и др. Также установлено [123], что VO_x катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 и TiO_2 , являются более активными в процессах ОД этана и пропана по сравнению с оксидами MoO_x , нанесенными на те же носители. При этом в обоих случаях катализаторы, нанесенные на TiO_2 , оказывались более активными и менее селективными, чем катализаторы на Al_2O_3 .

Считается, что процесс ОДЭ на V-Mo оксидных катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму. После активации решётчным кислородом и следующей за ней диссоциации связей C–H, олефин десорбируется с поверхности катализатора. Реокисление катализатора и образование воды протекает по следующей схеме [125]:



1.2.1.1. Смешанные оксидные катализаторы MoVTeNbO в ОДЭ

Как отмечалось ранее, катализаторы на основе Mo-V оксидов с различными добавками металлов (Te, Nb, Sb, Ce) широко исследуются в последние десятилетия в реакции ОДЭ [116-118, 126–129]. Наиболее перспективными для этого процесса являются катализаторы состава MoVTeNbO. Для улучшения характеристик (увеличения конверсии этана, селективности по этилену и стабильности работы) варьировалось большое число параметров: соотношение металлов в катализаторах, температура кальцинирования, величина рН конечной суспензии, исходные прекурсоры для синтеза.

В работе [127], проведённой новосибирской группой исследователей, варьировалось значение рН конечной суспензии и оказалось, что наиболее активные катализаторы получались при значении рН = 3 (рис. 1).

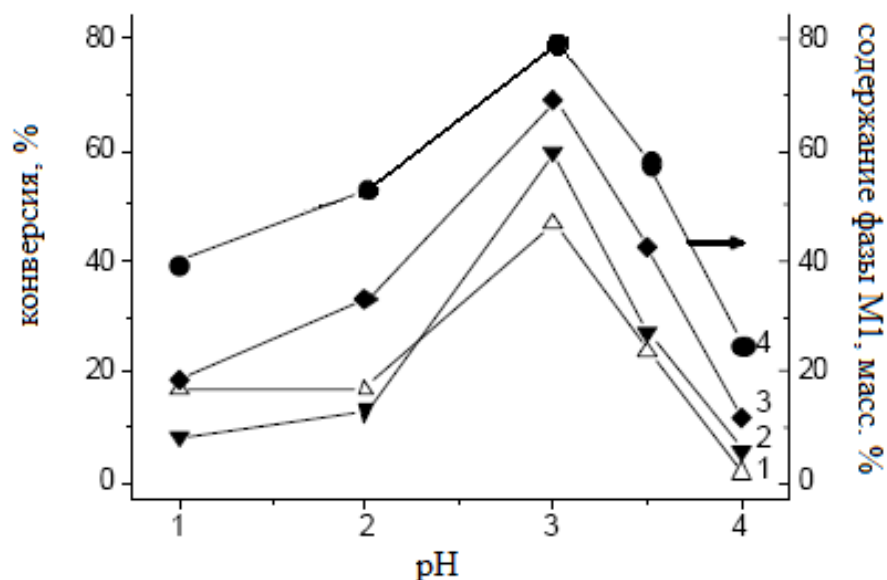


Рис. 1. Зависимость конверсии этана (1) и пропана (2, 3) и содержания фазы M1 (4) от величины pH конечной суспензии [127].

Как видно из графиков, представленных на рис. 1, при данном значении наблюдалось максимальное содержание активной фазы (так называемой фазы M1), способствующей селективному окислению этана в этилен.

Интересные результаты были получены в работе [128]. Было установлено, что добавление коллоидных частиц SiO_2 во время синтеза не влияет на селективность (рис. 2), но значительно повышает конверсию этана (рис. 3) благодаря тому, что предотвращает агломерацию кристаллитов активной фазы.

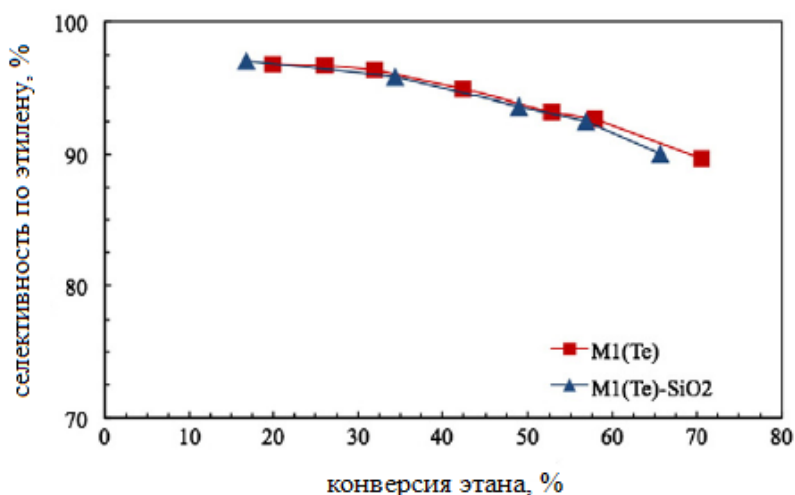


Рис. 2. Зависимость селективности по этилену от конверсии этана в реакции ОД на катализаторе MoVTeNbO (M1(Te)) и катализаторе MoVTeNbO с добавлением SiO_2 [128].

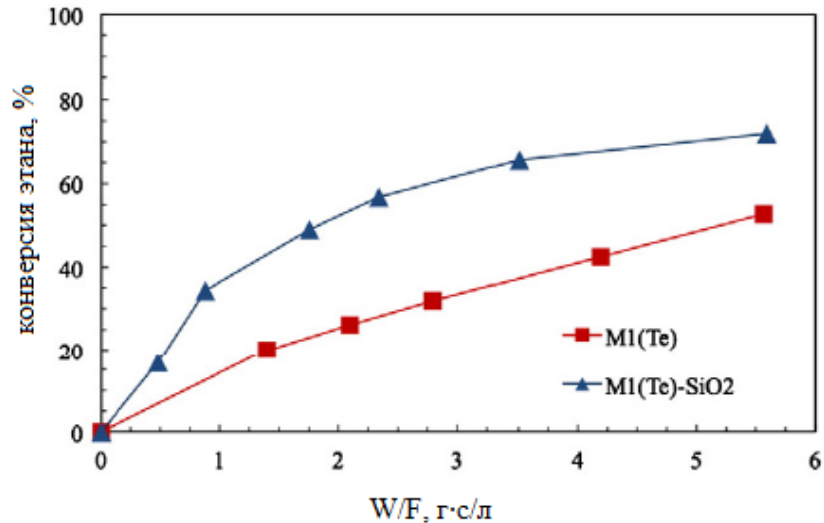


Рис. 3. Зависимость конверсии этана от контактного времени в реакции ОД на катализаторе MoVTеNbO (M1(Te)) и катализаторе MoVTеNbO с добавлением SiO₂ [128].

Положительно сказывалось на селективности катализатора (при некоторой потере конверсии) нагревание полученного катализатора в азоте при 873 °С, способствующее уменьшению числа пор диаметром 1–10 нм (рис. 4), которые затрудняют массоперенос целевых молекул и способствуют протеканию полного окисления исходного алкана и образующегося алкена.

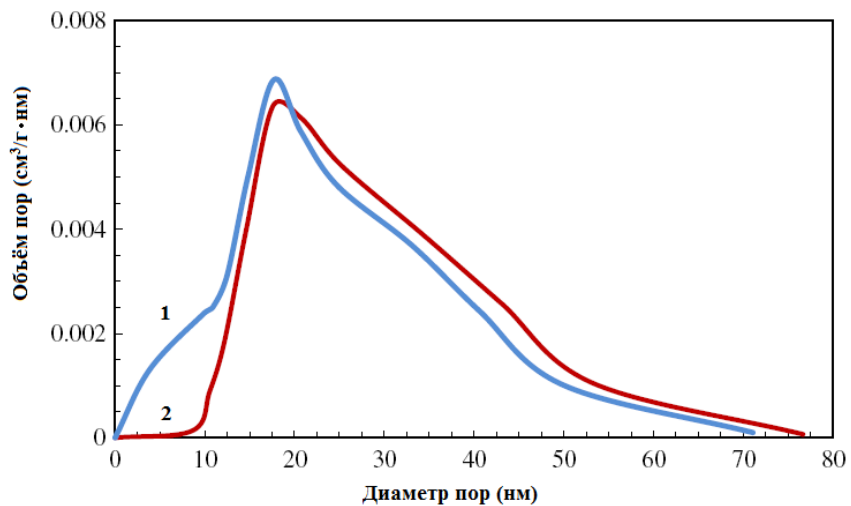


Рис. 4. Распределение пор по диаметру для фазы M1 до (кривая 1) и после (кривая 2) термообработки при 873 К в атмосфере N₂ [128].

Другая группа исследователей [129] изучала селективное окисление этана на катализаторах MoVTеNbO, разбавленных SiO₂, γ-Al₂O₃, α-Al₂O₃, Nb₂O₅ и ZrO₂.

Было установлено, что включение приведённых выше оксидов в состав смешанного оксидного катализатора MoVTeNbO может улучшить физические и механические свойства данного катализатора, изменяя его фазовый состав, при этом присутствие кристаллических фаз, отличных от M1, почти не влияло на селективность испытываемых катализаторов, но уменьшало конверсию (рис.5).

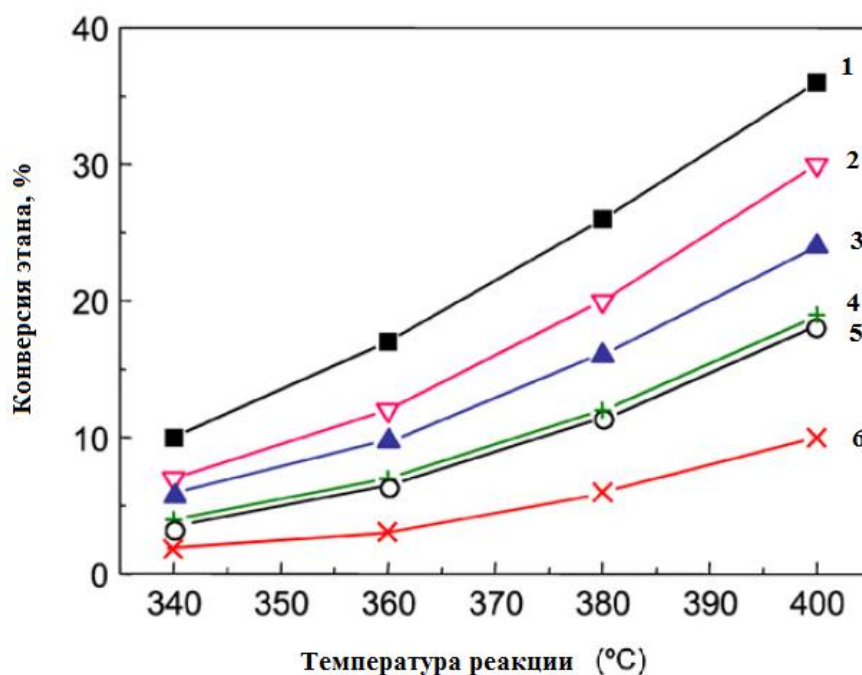


Рис. 5. Зависимость конверсии этана от температуры реакции на различных катализаторах (1 – MoVTeNbO, 2 – MoVTeNbO/ α -Al₂O₃, 3 – MoVTeNbO/ γ -Al₂O₃, 4 – MoVTeNbO/Nb₂O₅, 5 – MoVTeNbO/SiO₂, 6 – MoVTeNbO/ZrO₂) [129].

На основе полученных данных был сделан вывод о том, что наиболее подходящим из протестированных в [129] разбавителем для катализаторов состава MoVTeNbO в реакции ОДЭ служит α -Al₂O₃.

В работе [130] исследовались смешанные оксидные катализаторы Mo-V-X (X = Nb, Sb и/или Te), полученные методом гидротермального синтеза. Исследователи изучали зависимости активности и селективности образцов от температуры обработки в азоте, которая варьировалась в диапазоне 450–600°C (рис. 6).

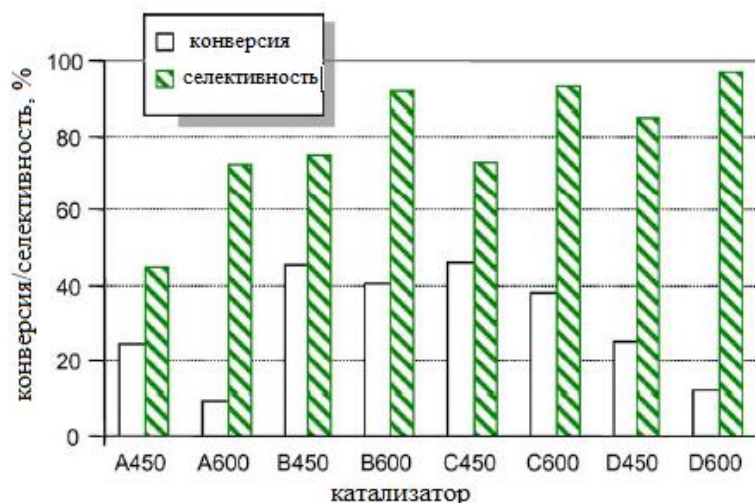


Рис. 6. Конверсия этана/селективность по этилену в реакции ОД при 380°C на смешанных оксидных катализаторах (А – MoVNbO, В – MoVSbO, С – MoVTeO, D – MoVTeNbO; 450 и 600°C – температуры кальцинирования) [130].

Активность катализаторов с температурой кальцинирования в азоте равной 450°C оказалась выше по сравнению с образцами, обработанными при температуре 600°C. Однако селективность у последних больше. Такое поведение смешанных оксидных катализаторов связано с тем, что активная и селективная кристаллическая фаза образуется лишь при 600°C, тогда как при 450°C составляющие катализатор фазы преимущественно аморфные.

Более широкое рассмотрение зависимости активности смешанных оксидных катализаторов от температуры кальцинирования прекурсоров было проведено в работе [131]. Температура варьировалась в диапазоне 220–600°C. Оказалось, что термическое разложение прекурсоров происходит при 220–350°C. При этом образовывались высокодисперсные равномерно распределённые частицы со слоистой структурой, из которых образовывалось две различные аморфные фазы: трёхкомпонентная $\text{MoV}_x\text{Te}_y\text{O}_n$ и четырёхкомпонентная $\text{MoV}_g\text{Te}_p\text{Nb}_z\text{O}_m$. Изменения, связанные с химическим и фазовым составом прекурсоров, завершаются при 550°C с образованием высококристаллических фаз, которые обладали наилучшими каталитическими свойствами в ОДЭ.

В исследовании [132] группа корейских ученых разработала модифицированные церием катализаторы MoVTeNbO. Се позволяет увеличить

ёмкость по кислороду, что позволяет увеличить конверсию по этану. Методами РФА, ПЭМ показано, что при включении церия в структуру катализатора активная фаза M1 сохраняется. Результаты каталитических экспериментов при 425°C показали, что каталитическая активность увеличивается с 39% для MoVTеNbO при селективности по этилену 94% до 57% с селективностью 96% при введении Се. Кроме того, каталитические свойства сохранялись в течение 200 часов с производительностью по этилену 1,11 кг C₂H₄кг⁻¹_{кат}·ч⁻¹. Другой группой исследователей [133] варьировалась величина навески промотера. Было установлено, что наилучшие свойства рассматриваемая каталитическая система проявляет при добавлении 30% СеО₂. Наличие Се⁺⁴ облегчает переходы в активных центрах V⁺⁵↔V⁺⁴, что положительно сказывается на активности катализатора.

Известны также работы с модифицированием MoVTеNbO катализатора оксидами Вi [134,135] и Mn [136]. Промотирование MoVTеNbO катализатора оксидом MnO_x при определенных соотношениях активных компонентов позволяет увеличить конверсию этана более чем на 20% при сохранении высокой селективности по этилену.

Для промотированных висмутом MoVTеNbO катализаторов установлено, что при низких концентрациях Вi (Вi/Мо=0,004-0,075) уменьшалось количество, дисперсность и морфология активной фазы M1, что приводило к снижению каталитической активности по сравнению с MoVTеNbO. Однако при увеличении концентрации Вi (Вi/Мо = 0,015-0,025) наблюдалась максимальная активность, стабильность каталитической системы в ОДЭ и высокая селективность по этилену. В этих образцах наблюдалось максимальное содержание фазы M1 среди модифицированных образцов. Дальнейшее увеличение содержания Вi подавляло образование активной фазы M1, что негативно сказывалось на свойствах промотированного катализатора.

Для грамотного модифицирования катализатора, выбора методики приготовления и условий проведения ОДЭ, необходимо подробнее рассмотреть физико-химические характеристики MoVTеNbO.

1.2.1.2. Физико-химические характеристики катализаторов MoVTeNbO

К настоящему времени в научном сообществе принята точка зрения, согласно которой высокие активность и селективность смешанных оксидных катализаторов MoVTeNbO в ОДЭ связаны с наличием в их составе орторомбической фазы $Te_2M_{20}O_{57}$ ($M = Mo, V, Nb$) (рис. 7).

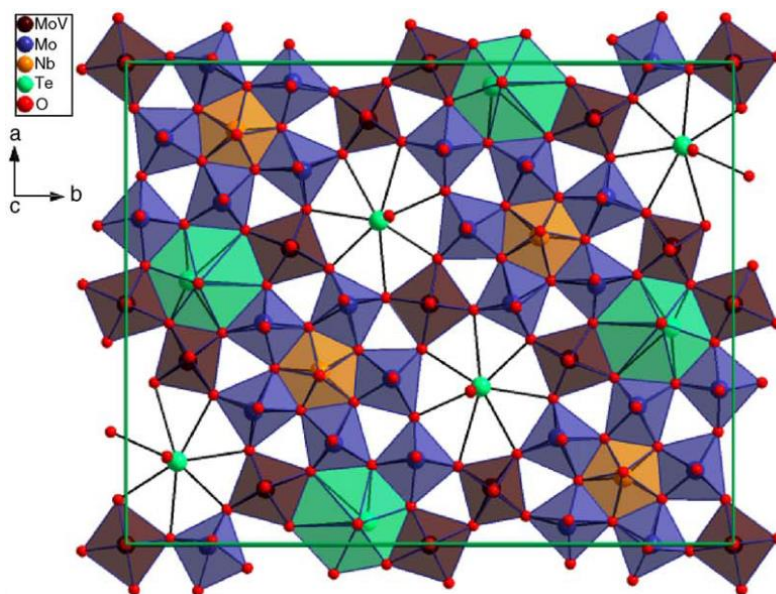


Рис. 7. Фаза M1 ($Te_2M_{20}O_{57}$ ($M = Mo, V, Nb$)) [123].

В ней ионы молибдена и ванадия располагаются в центре октаэдров, сочленённых друг с другом, и, таким образом, образующих гексагональные, гептагональные и пентагональные каналы. Катионы Nb локализуются в пентагональных каналах, в меньшем количестве там располагаются ионы Mo и V. Ионы теллура, согласно работе [126], находятся в гексагональных и гептагональных каналах. Хотя вопрос о расположении ионов теллура в гептагональных каналах достаточно спорный. Так в работе [137] утверждается, что в орторомбической фазе катализаторов MoVTeNbO гептагональные каналы пусты. В свою очередь, роль гептагональных каналов была исследована в [138], где для ОД использовались катализаторы Mo_3VO_x с орторомбической структурой, различающиеся площадью поверхности, но имеющих схожий размер пор. Было установлено, что в ОДЭ конверсия практически не зависела от того, какой

катализатор использовался, в то время как при ОД пропанола-2 конверсия зависела от площади поверхности катализатора. Из полученных данных был сделан вывод о том, что ОДЭ происходит внутри пор, а гексагональные каналы этих пор катализатора Mo_3VO_x ответственны за его селективное и активное поведение в реакции. Более высокая активность катализаторов Mo_3VO_x связана именно с тем, что гексагональные каналы в них пусты, в то время как в смешанных оксидных системах MoVTeNbO они частично заняты ионами теллура [138]. Однако ОДЭ на Mo_3VO_x происходило при меньшей селективности по этилену.

Как отмечалось ранее, активными центрами в ОДЭ являются катионы V^{5+} . Роль теллура заключается в образовании селективной фазы и предотвращении образования неселективных Mo- и V-содержащих кристаллических фаз, например MoO_2 . Однако именно содержанием теллура обусловлена довольно низкая термостабильность четырёхкомпонентного оксидного катализатора MoVTeNbO [126]. Наряду с орторомбической фазой M1 каталитической активностью в ОДЭ обладает фаза $\text{Mo}_{5-x}(\text{V,Nb})\text{O}_{14}$ (рис. 8а). Для Mo_5O_{14} характерна тетрагональная сингония (пространственная группа симметрии $\text{P4}/\text{mbm}$). Структура незамещённого оксида метастабильна и разрушается при температурах выше 500°C . Добавление элементов IV, V или VI групп стабилизирует эту фазу [139].

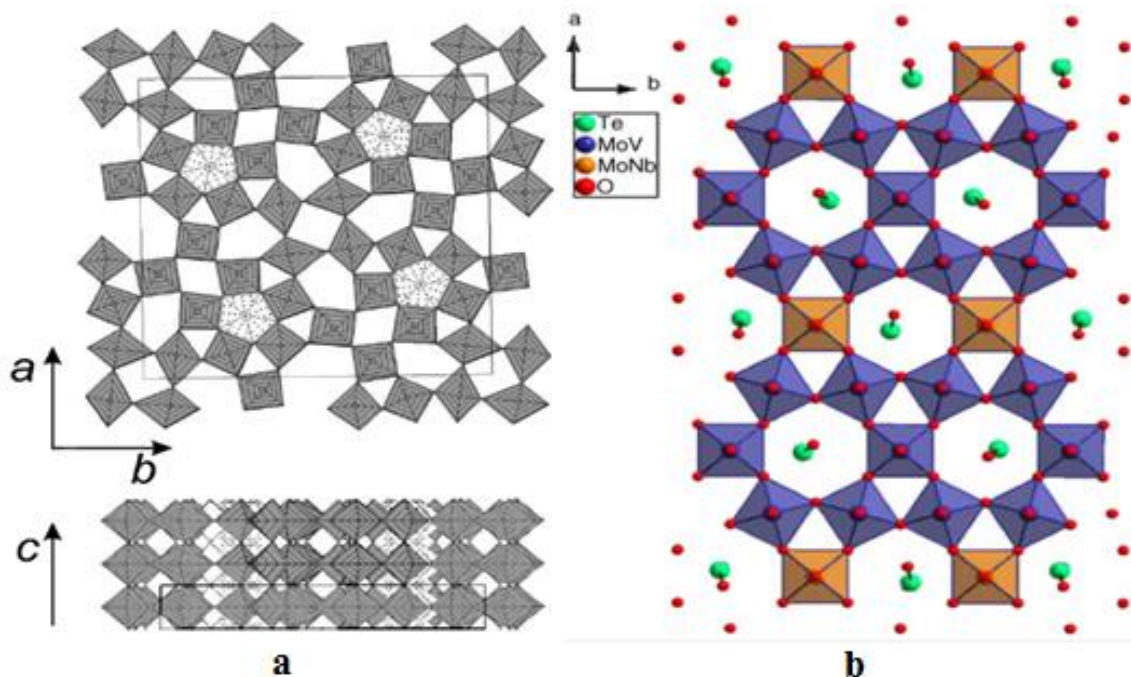


Рис. 8. Mo_5O_{14} (a) [139] и фаза M2 – $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ (b) (M = Mo, V и Nb) [126].

В процессе гидротермального синтеза катализатора образуется так называемая гексагональная фаза M2 – $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$ (M = Mo, V и Nb) (рис. 9b), обладающая низкой каталитической активностью в ОДЭ [140]. Путём предварительной обработки катализатора в водном растворе пероксида водорода присутствие этой фазы удавалось избежать, что положительно сказывалось на каталитической активности и селективности образующегося катализатора [141].

Работа российских учёных [142] была связана с изучением активности различных форм кислорода и оценкой их вклада в парциальное и полное окисление молекул на смешанных оксидных катализаторах MoVTеNbO. В этом исследовании был изучен изотопный обмен кислорода на катализаторах MoVTеNbO, которые состояли более чем на 95% из фазы M1, фазы M2 или фазы Me_5O_{14} (Me = Mo, V, Nb). Роль различных форм кислорода (решёточного и адсорбированного) была проанализирована в реакции окисления этанола. Считается, что слабосвязанные адсорбированные частицы O_2^- и O^- участвуют в глубоком окислении органических соединений, тогда как решёточный кислород O^{2-} отвечает за селективное окисление [143]. В работе [142] эта точка зрения была подтверждена. Диссоциированный адсорбированный кислород был зарегистрирован на поверхности катализатора и в экспериментах, проведённых *in situ*, было показано, что эта форма кислорода участвовала только в полном окислении этанола, в то время как решёточный кислород, преимущественно, способствовал парциальному окислению. Также был проведён анализ отдельных фаз и оказалось, что концентрация слабосвязанного кислорода увеличивается в следующем ряду: $\text{M1} < \text{M2} < \text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$. Скорость окисления до CO_2 также увеличивалась в этом ряду, уменьшая селективность по целевому продукту.

Общеизвестно, что каталитические свойства, проявляемые катализатором, в значительной мере зависят от состава катализаторов. Так, в работе [144] исследовались катализаторы на основе Mo/Te/V/Nb (1/0.15–0.7/0–0.5/0–0.9), в которых варьировались соотношения между элементами для оптимизации состава катализатора.

На рис. 9 показаны рентгенограммы исследуемых образцов, полученных методом гидротермального синтеза и кальцинированных при 600°C. Стоит отметить, что в образцах, не содержащих ванадия (рис. 9а), не были обнаружены фазы, включающие в свой состав теллур. После введения ванадия в состав катализатора на спектрах появляются сигналы при $2\theta = 8.7, 21.7, 24.6, 26.2, 26.6, 30.5, 34.4$ и 34.9 , которые соответствуют фазе $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ и/или $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$, тогда как сигналы при $2\theta = 7.7, 8.7, 14.0, 22.1, 23.3, 24.9, 29.7, 31.5, 32.4$ и 33.5 могут указывать на присутствие фаз $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ и/или $\text{Nb}_{0.09}\text{Mo}_{0.91}\text{O}_{2.80}$. Линии спектра при $2\theta = 22.1, 28.2, 36.2, 44.7$ и 50.0 (рис. 9b и 9c) в работе [144] были отнесены к гексагональной фазе M2.

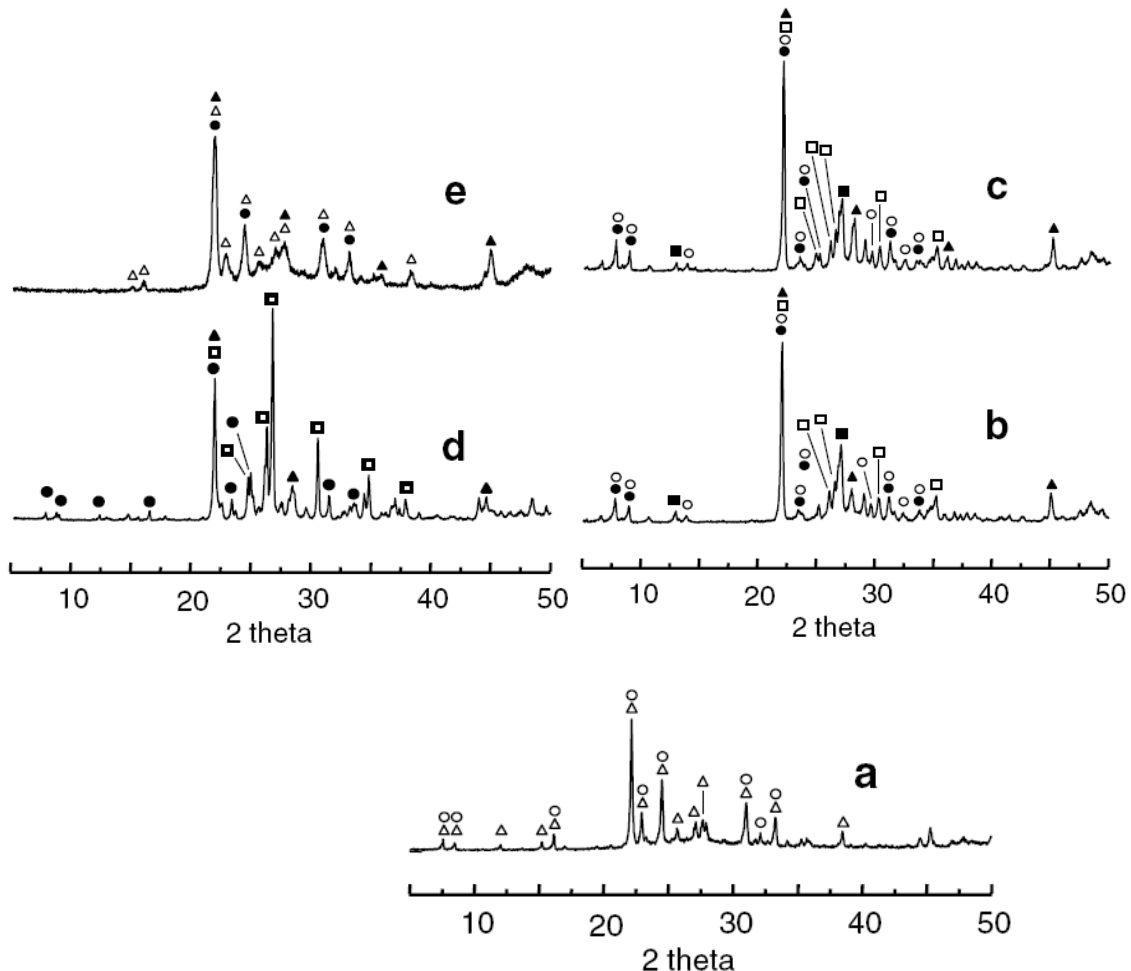


Рис. 9. Рентгенограммы катализаторов ОДЭ после кальцинирования при 600°C в течение двух часов: (a) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.69}\text{Nb}_{0.86}\text{O}_x$; (b) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.23}\text{V}_{0.22}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_x$; (c) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.16}\text{V}_{0.34}\text{Nb}_{0.17}\text{O}_x$; (d) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.19}\text{V}_{0.15}\text{O}_x$; (e) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.17}\text{V}_{0.15}\text{Nb}_{0.43}\text{O}_x$. Символы: (●)

($\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07}$) $_5\text{O}_{14}$; (\circ) $\text{Nb}_{0.09}\text{Mo}_{0.91}\text{O}_{2.80}$; (\blacksquare) MoO_3 ; (\square) $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$; (Δ) $3\text{MoO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; (\blacktriangle) фаза M2 [144].

В работе [137] была изучена структура чистой орторомбической фазы катализатора MoVTeNbO и сигналы при значениях $2\theta = 28.2, 36.2$ и 50.0 не наблюдались, однако были при $2\theta = 6.68, 7.88, 9.08, 22.18, 27.18$ и 45.18 , которые соответствовали фазе M1 (Pba2) с параметрами ячейки: $a = 2.11$ нм, $b = 2.66$ нм, $c = 0.401$ нм.

Влияние ионов ниобия на природу связей в смешанном оксидном катализаторе на основе MoVTeNbO , а также изменения, происходящие с образцом при отсутствии ванадия, были рассмотрены методом ИК-спектроскопии (рис. 10) в работе [144].

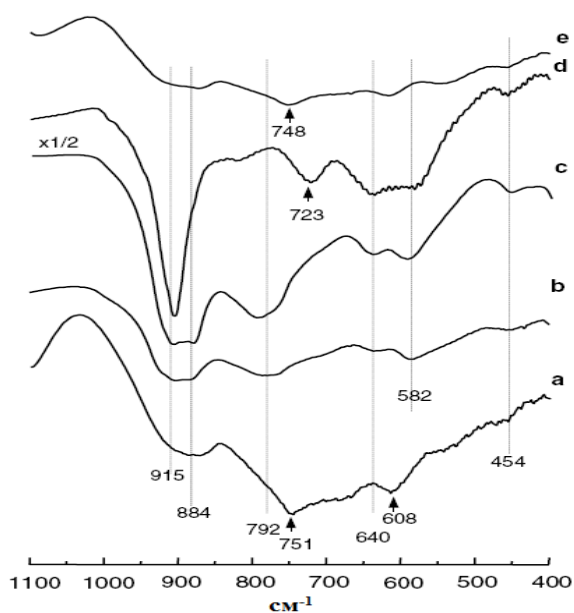


Рис. 10. ИК-спектры V- и/или Nb-содержащих смешанных оксидов на основе Mo и Te после термообработки при 600°C в течение двух часов: (a) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.69}\text{Nb}_{0.86}\text{O}_x$; (b) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.23}\text{V}_{0.22}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_x$; (c) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.16}\text{V}_{0.34}\text{Nb}_{0.17}\text{O}_x$; (d) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.19}\text{V}_{0.15}\text{O}_x$; (e) $\text{Mo}_1\text{Te}_{0.17}\text{V}_{0.15}\text{Nb}_{0.43}\text{O}_x$ [144].

Было установлено, что для образцов, не содержащих ванадия, характерны 3 сигнала в низкочастотном диапазоне: широкий пик при $920\text{--}860$ cm^{-1} и сигналы при 751 и 608 cm^{-1} (рис. 10a), которые связывали с симметричными колебаниями

группы Mo=O ($1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и антисимметричными колебаниями мостиковых связей Mo–O–Me (Me = Mo, Nb, Te) ($900\text{--}700\text{ см}^{-1}$). При введении в состав катализаторов атомов ванадия эти сигналы смещались в сторону высокочастотной области (884 , 792 и 640 см^{-1}), а также появлялись новые: 915 , 582 и 454 см^{-1} , которые, возможно, были связаны с колебаниями группы V=O и V–O–Me (рис. 10b и 10c) [144].

На ИК-спектрах образцов без ниобия (рис. 10d) были зарегистрированы сигналы при 905 , 723 , 640 , 582 и 454 см^{-1} , которые в соответствии с результатами, полученными рентгенофазовым анализом, связаны с присутствием фаз $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (для которой характерны максимумы при 913 , 800 , 765 , 630 , 725 , 540 и 500 см^{-1}) и $\text{TeMo}_4\text{O}_{13}$. В работе [144] свои результаты исследователи объясняли тем, что ванадий может частично внедряться в фазу $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, изменяя при этом связи Mo–O (913 , 800 , 725 и 500 см^{-1}) и Te–O (765 и 630 см^{-1}). Введение в структуру катализаторов ниобия уменьшало интенсивность сигналов от этих связей и способствовало возникновению двух новых максимумов: 884 и 748 см^{-1} . Таким образом, авторами работы [144] был сделан вывод о том, что ионы Nb^{5+} способствуют изменению связи Mo–O (рис. 10b, 10c и 10e).

В работе [130] было проведено ТПВ смешанных оксидных катализаторов MoVTeNbO , которые различались температурой термообработки (450 и 600°C). Было установлено, что количество водорода, пошедшего на восстановление образцов, обработанных при температуре 450°C , всегда оказывалось больше, чем для катализаторов с термообработкой при 600°C . Следовательно, средняя степень окисления ионов металлов в последнем случае должна быть ниже по сравнению с образцами, обработанными при 450°C .

Помимо исследований в области ИК-спектроскопии, в [144] были проанализированы данные, полученные методом РФЭС (табл. 3).

Таблица 3. Энергии связи Mo, V, Te и Nb для MoVTeNbO катализаторов.

Образец	Mo 3d _{5/2} (эВ)	V 2p _{3/2} (эВ)	Te 3d _{5/2} (эВ)	Nb d _{5/2} (эВ)
Mo ₁ Te _{0.69} Nb _{0.86} O _x	233.0	–	576.9	206.5
Mo ₁ Te _{0.42} V _{0.14} Nb _{0.16} O _x	232.7	516.6	576.6	206.4
Mo ₁ Te _{0.23} V _{0.22} Nb _{0.15} O _x	232.3	516.6	576.3	206.3
Mo ₁ Te _{0.16} V _{0.34} Nb _{0.17} O _x	232.6	516.6	576.4	206.6
Mo ₁ Te _{0.19} V _{0.15} O _x	232.4	516.6	576.1	–
Mo ₁ Te _{0.17} V _{0.15} Nb _{0.43} O _x	232.6	516.6	576.6	206.6

Установлено, что энергии связей Mo3d_{5/2}, Te2p_{3/2} и Nbd_{5/2} для образцов, различающихся химическим составом, отличаются друг от друга. Так, энергия связи электронов Mo3d_{5/2} изменяется с 232.6 до 232.3 эВ. Стоит отметить, что энергия связи в MoO₃ 232.5, тогда как для Mo⁵⁺ 232.0. Таким образом, было выдвинуто предположение о том, что в исследуемых катализаторах содержатся Mo⁶⁺ и Mo⁵⁺ [144].

Для Te⁴⁺ энергия связи равна 576.2 эВ, в то время как для H₆TeO₆ – 577.3 эВ [144]. На основании этих данных был сделан вывод о том, что в образцах преимущественно находятся ионы Te⁴⁺, хотя небольшое количество Te⁶⁺ также присутствует.

В свою очередь, энергии связей V2p_{3/2} и Nbd_{5/2} позволили однозначно определить ионы V⁵⁺ и Nb⁵⁺.

Таким образом, к настоящему времени смешанные оксидные катализаторы ОДЭ на основе MoVTeNbO достаточно широко исследованы такими физико-химическими методами, как: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, температурно-программируемое восстановление (ТПВ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Данные, получаемые посредством этих методов, позволили прояснить картину ОДЭ на исследуемых смешанных оксидах MoVTeNbO.

1.2.2. Окислительное дегидрирование этана с использованием CO_2 в качестве окислителя

Сегодня актуальным является вопрос о разработке процессов, которые бы сократили влияние на окружающую среду крупнотоннажных химических производств. Нетоксичность и доступность диоксида углерода являются важнейшими свойствами, которые привлекают многих исследователей. В настоящее время, CO_2 используют в холодильных и сварочных системах, также он выступает как инерт для пищевых упаковок, необходим при производстве огнетушителей, а также во многих других мелкомасштабных областях промышленности. CO_2 может быть и сырьем для производства углеродных топлив. Повышенным спросом пользуется сверхкритический оксид углерода, являющийся чистым экологическим растворителем. Использование диоксида углерода в качестве реагента позволяет частично решить проблему его утилизации. Так в работах [145–147] CO_2 выступал в качестве окислителя при превращении метанола в синтез-газ.

К настоящему моменту известно множество исследований, посвященных окислительному дегидрированию этана с использованием CO_2 в качестве окислителя. Обнаружено, что наличие CO_2 при определенных условиях способствует регенерации оксидных катализаторов в процессе ОД. Так, при отсутствии окислителя, в ходе каталитического дегидрирования решеточный кислород взаимодействует с водородом, образующимся из алкана, с образованием воды. С течением времени количество решеточного кислорода уменьшается, увеличивается доля молекулярного водорода и, следовательно, уменьшается скорость процесса. При использовании CO_2 данной проблемы не возникает, так как за счет диоксида углерода возможна регенерация решеточного кислорода [148]. Кроме того, CO_2 вступает в обратную реакцию водяного газа (20) с образующимся молекулярным водородом, тем самым уменьшая его количество и увеличивая выход целевого продукта за счет смещения равновесия:



1.2.2.1. Cr-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ

В качестве катализаторов для реакции ОДЭ диоксидом углерода часто используют нанесенные оксидные системы на основе оксидов хрома [149,150]. В работе [151] методом соосаждения были синтезированы наноразмерные катализаторы $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, модифицированные Ni, Fe, Co и Mn. Оказалось, что добавление оксидов Fe, Co и Mn заметно увеличивает селективность по этилену в процессе ОДЭ. Однако модификация катализатора оксидом никеля способствовала протеканию реакций риформинга и крекинга, что негативно сказывалось на селективности по этилену. Причина такого поведения заключается в том, что добавление оксида никеля индуцирует фазовый переход из тетрагонального ZrO_2 в моноклинный, тогда как для всех остальных случаев, согласно данным РФА, модификация ZrO_2 не изменяется. В работе [152] установлено, что моноклинная структура приводит к большей адсорбции CO_2 , что и служит причиной отличия от других образцов в процессе ОДЭ. Из всех протестированных каталитических систем наилучшие результаты показал нанокompозитный катализатор $\text{Fe}_5\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{85}\text{O}_x$. С использованием данной каталитической системы удалось достичь выхода этилена 50,05% при 53,72% конверсии этана и температуре 650 °С. Модифицированные образцы катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ катализаторы охарактеризованы различными физико-химическими методами, которые позволили установить, что за активацию этана отвечают слабые кислотные центры, а также, что огромное влияние на каталитическую активность оказывает распределение хрома и кислорода на поверхности катализатора. Также обнаружено, что добавление модификаторов увеличивало соотношение $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ в катализаторах.

Как известно на параметры процесса огромное влияние оказывает не только модификация активной фазы катализатора, но и природа носителя. В исследовании [153] было проведено сравнение хромовых оксидных катализаторов,

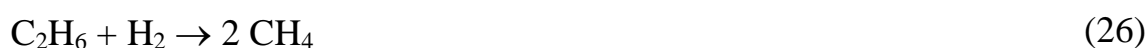
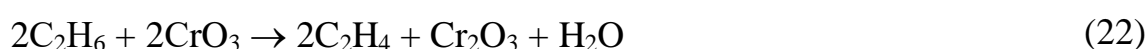
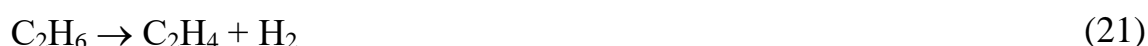
приготовленных на 4 носителях: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 . Процесс проводился в реакторе проточного типа при атмосферном давлении в температурном диапазоне 500–650 °C с соотношением $\text{C}_2\text{H}_6:\text{CO}_2 = 1:5$. При проведении реакции в реакторе, заполненном кварцевым песком, исследователи обнаружили 5% конверсию этана при 650°C. Таким образом, при столь высоких температурах необходимо помнить о вкладе гомогенной реакции в суммарный процесс дегидрирования этана. При проведении каталитических испытаний наибольшую активность показал $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (56% при 650 °C), тогда как $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ – наименьшую (5,9%). Кроме того, на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наблюдалась самая высокая селективность по этилену (до 98% при 500°C), а самой низкой селективностью обладал $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (29%) при сравнимой активности с $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ показывал средние значения конверсии этана (19% при 650°C). Однако если ZrO_2 использовать в качестве легирующей добавки для катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{HZMS5-ZrO}_2$ (10%), то удастся значительно повысить активность (до 42% при 650 °C) и селективность по этилену (до 90%) [154].

Влияние природы носителя на каталитическую активность и стабильность оксидных CrO_x катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ рассмотрено в работе [155]. Наибольшую скорость образования этилена показали нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2 образцы, однако механизмы протекания процесса дегидрирования различаются. Так, на $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ этилен образуется по реакции прямого дегидрирования этана при параллельном протекании реакции обратного водяного сдвига. В случае же с $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ этилен образуется в результате протекания ОДЭ. Такое поведение каталитических систем связано с различием в электронных состояниях хрома, возникающем при взаимодействии оксида хрома с подложкой.

Таким образом, огромное влияние на параметры процесса оказывает выбор носителя. В работе [156] исследованы схожие каталитические системы. Обнаружено, что активность в реакции дегидрирования этана снижается в ряду $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3$. Как видно, порядок носителей различается, что может быть связано, как с условиями дегидрирования, так и непосредственно с

различием в структуре носителей. Так в работе [157] установлено, что различия в текстурных свойствах оксидов алюминия, используемых при дегидрировании пропана, значительно влияют на каталитическую активность образцов.

Помимо этилена при ОДЭ в продуктах обнаружены: CO, H₂, CH₄ и H₂O. Данные, полученные методом РФЭС, позволили сделать вывод о том, что активными центрами являются пара Cr⁺⁶/Cr⁺³ и Cr⁺³. После этого, основываясь на данных [153,158], для описания процесса ОДЭ были предложены следующие реакции:



Интересные результаты были получены для субмикронных катализаторов на основе оксида хрома на цеолите ZSM-5 [159]. ZSM-5 – алюмосиликатный цеолитный минерал, относящийся к семейству пентасилов. Данный цеолит широко используется в химической промышленности. Он обладает трехмерной структурой микропор, а также большой удельной площадью поверхности (выше 300 м²/г) и высокой термостабильностью, что позволяет успешно использовать его в качестве носителя [160,161].

На данном носителе удалось достичь высокой каталитической активности (конверсия этана - 65% и выход этилена - 49%) и стабильности в течение 50 часов. Основываясь на физико-химическом исследовании данных систем, установлено, что отличная каталитическая эффективность обусловлена высокой степенью дисперсии частиц CrO_x на поверхности цеолита. Также установлено, что высокое соотношение Si/Al и использование Na-формы цеолита ZSM-5 благоприятствует дисперсии CrO_x.

Нанесенному на другой цеолит, MCM-41, CrO_x катализатору, промотированному церием, посвящено исследование [162]. Установлено, что

наилучшие значения конверсии и селективности достигаются для данной каталитической системы при соотношении $\text{Si/Ce}=25$. При указанном соотношении элементов конверсия этана при $650\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 31%, а селективность по этилену 94%. Физико-химическими методами установлено, что модификация катализатора оксидом церия улучшает дисперсию CrO_x на поверхности носителя, что благоприятно сказывается на активности и селективности рассматриваемой системы.

В качестве носителя для хромовых оксидных катализаторов может выступать и активированный уголь. Так в работе [163] синтезированы катализаторы 6% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$. При 650°C и объёмной скорости 1200 ч^{-1} удалось достичь конверсии этана 29% с выходом этилена 20,3 %.

1.2.2.2. Ga-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ

В 2000-х годах появились работы, посвященные ОДЭ на галлиевых катализаторах [164,165]. Данные каталитические системы оказались высокоактивными в процессах дегидрирования лёгких углеводородов, в качестве носителей использовались цеолит ZSM-5 или его протонная форма HZSM-5, обладающая высокой брэнстедовской кислотностью. Нанесенные на HZSM-5 оксидные катализаторы отличаются высокой удельной площадью поверхности, которая составляет $344\text{-}379\text{ м}^2/\text{г}$.

Носитель HZSM-5 широко исследуется в последнее десятилетие в реакции ароматизации этана и пропана с использованием оксида галлия в качестве активного компонента. Реакция ароматизации протекает по бифункциональному механизму. В качестве дегидрирующего агента выступает оксид Ga, тогда как кислотные центры цеолита инициируют реакции олигомеризации и циклизации [166,167].

Исследователям в работе [168] по ОДЭ удалось получить высокоселективный (до 94%) катализатор $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (с соотношением $\text{Si/Al} = 97$) при конверсии по этану до 15% и температуре 500°C . Данная каталитическая система стабильно работала в течение 70 часов. Также в данном исследовании проанализировано

влияние соотношения Si/Al на активность катализатора. Оказалось, что при увеличении соотношения Si/Al (уменьшая кислотность носителя) начальная активность снижается, но увеличивается селективность по этилену. Это показывает, что кислотность катализаторов Ga₂O₃/HZSM-5 значительно влияет на их активность, поскольку катализатор Ga₂O₃/HZSM-5(15), который является наиболее кислотным, имеет наиболее высокую начальную активность.

Этой же группой исследователей изучено влияние парциального давления CO₂ в исходной смеси в реакции ОДЭ на катализаторе Ga₂O₃/HZSM-5(97). Оказалось, что начальная активность значительно увеличивается при введении CO₂. При повышении соотношения CO₂/C₂H₆ конверсия этана сначала растёт, достигает своего максимума при пятикратном избытке CO₂, а затем уменьшается. Первоначальный рост связан с тем, что диоксид углерода вступает во взаимодействие с водородом по обратной реакции водяного газа (24) и таким образом смещает равновесие в сторону образования олефина. При многократном избытке CO₂ вытесняет этан, адсорбированный на поверхности катализатора, поэтому активность в данном случае снижается.

1.2.2.3. Au-содержащие катализаторы ОДЭ

В работе [169] синтезированы и протестированы золотосодержащие нанесенные катализаторы. Анализируемый диапазон температур 650–923 К. Конверсия этана составляла 3-19% в зависимости от природы носителя. Установлено, что добавление CO₂ к C₂H₆ только незначительно влияло на реакцию дегидрирования на Au/MgO и Au/Al₂O₃ катализаторах, но заметно увеличивало превращение этана и изменяло направление реакции на Au/TiO₂, CeO₂ и ZnO каталитических системах. Основываясь на свойствах этих оксидов, авторы исследования заключили, что электронное взаимодействие между частицами Au и носителем с образованием реакционноспособного отрицательно заряженного CO₂ играет доминирующую роль в повышенной активности данных катализаторов.

Известно, что соединения хрома токсичны, а оксиды галлия относительно дорогие и при высоких температурах подвержены спеканию и быстрому закоксовыванию [170]. В связи с этим интересными выглядят результаты, полученные группой исследователей под руководством профессора А. Бэйкера на кобальтовых нанесенных оксидных катализаторах [171].

1.2.2.4. Со и Са-содержащие оксидные катализаторы ОДЭ

Катализаторы на основе оксида кобальта активно используют в процессе ОД этана [172], пропана [173] и изобутана [174]. В работе [175] на катализаторе Со- BaCO_3 удалось достичь 48% конверсии этана при селективности по этилену 92%. Важно отметить, что данный катализатор обладает высокой стабильностью и активностью на протяжении всего времени эксперимента (более 5 часов). Высокие значения активности и стабильности Со- BaCO_3 катализатора объясняются синергией между BaCO_3 и BaCoO_3 , а также окислительно-восстановительными свойствами CoO_x .

В работе [171] исследованы нанесенные на SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 кобальтовые оксидные катализаторы. Все образцы были получены методом пламенного распыления и протестированы в реакции ОДЭ с использованием CO_2 в качестве окислителя. Реакцию проводили при 700°C и соотношении $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 2,5$. Среди рассмотренных образцов наилучшими характеристиками обладал 4,5% СоО- SiO_2 . На данной каталитической системе при стабильной работе в течение 5 часов удалось достичь 25% конверсии этана при селективности по этилену близкой к 80%. Помимо этилена обнаружено образование воды, H_2 , СО, угля и CH_4 .

Другой исследованной А. Бэйкером каталитической системой для ОДЭ является допированный кальцием ThO_2 [176]. В более ранней работе [177] по окислительному каплингу метана обнаружено, что катализатор Са- ThO_2 способствует образованию кислородных радикалов, которые играют важную роль в парциальном окислении этана. Идея исследователей заключалась в том, что оксид Са- ThO_2 обладает проводимостью “p”-типа и при повышенной температуре CO_2

может диссоциировать с образованием радикалов на вакантных центрах («дырках») оксида, т.е. целесообразно рассмотреть данный катализатор в процессе ОДЭ. При температуре 725°C на чистом ThO₂ конверсия этана составляла 17% при селективности по этилену близкой к 100%. При допировании кальцием удалось увеличить конверсию до 46% при незначительно снижении селективности до 97%. При тех же условиях реакции на хромовом катализаторе удалось достичь селективности по этилену 74%, но при большем значении конверсии этана 74%. Разница между этими каталитическими системами может заключаться в различных механизмах протекания процесса.

Как было показано ранее, образование этилена на хромовых каталитических системах происходит за счет восстановления Cr^{VI}, после чего за счет диссоциации происходит реокисление Cr^{III} до Cr^{VI}. Исходя из данных, полученных в ходе каталитических экспериментов, можно говорить о большей доступности кислорода Cr^{VI}=O по сравнению с Ca-ThO₂ каталитической системой, в которой стабилизация активных частиц происходит за счет ионных вакантных центров в оксиде. Авторы [176] предположили следующую схему для описания ОДЭ на Ca-ThO₂:



где h^+ – дырка, $\ddot{V}_{O^{\cdot-}}$ – указывает на наличие одного электрона, а $\ddot{V}_{O^{2-}}$ – на его отсутствие.

Таким образом, к настоящему моменту исследовано значительное количество катализаторов ОДЭ с использованием CO₂ и O₂ в качестве окислителей. Однако стоит отметить, что подавляющее большинство работ в этой области проведено с использованием сильно разбавленных смесей. Часто в таких реакционных условиях не удается корректно оценить стабильность каталитических систем, а также наблюдать дезактивацию.

1.2.3. Окислительное дегидрирование этана с использованием N_2O в качестве окислителя

В настоящее время в связи с растущим интересом к «зеленой» химии проблема разложения N_2O привлекает большое внимание исследователей. Закись азота образуется в качестве побочного продукта при производстве сырья для полиамидов, а также при производстве азотной кислоты из аммиака.

Закись азота в реакции с этаном можно использовать двумя разными способами. Первый состоит в использовании теплоты экзотермической реакции разложения N_2O для инициирования процесса прямого дегидрирования этана [178-180]. Однако в данном случае из-за высокой температуры процесса может происходить зауглероживание поверхности катализатора.

Второй вариант проведения ОДЭ заключается в использовании закиси азота в качестве окислителя [181]. В этом случае N_2O является источником высокоселективного атомарного кислорода, получаемого при разложении закиси на оксидных катализаторах. Так в работах [182, 183] отмечалось, что в ОД низших алканов на VO_x катализаторах при использовании N_2O удалось увеличить селективность по соответствующему алкену по сравнению с вариантом, где использовался кислород.

Высокую активность в процессе разложения закиси азота показали модифицированные ионами Cu и Cr цеолитные катализаторы с высоким значением силикатного модуля [184, 185], а также мордениты после декатионирования и деалюминирования [186]. Однако цеолиты, содержащие в своем составе ионы Cu , обладают относительно низкой термостабильностью. Уже при $650^\circ C$ данные каталитические системы необратимо дезактивируются. Кроме того, наличие небольших количеств воды и оксидов углерода отрицательно сказываются на активности цеолита.

В исследовании [187] для разложения закиси использовался модифицированный ионами Zn цеолит типа ZSM-5. В отличие от рассмотренных в работах [184-186] катализаторов, уже при $350^\circ C$ на цеолите $Zn/ZSM-5$ удалось

достичь 85% закиси азота, тогда как конверсия на медносодержащих катализаторах была близка к 20%. Высокую степень конверсии удалось получить на дегидроксилированном цеолите HZSM-5, но при более высокой температуре (450°C). Таким образом, цеолитные катализаторы типа ZSM-5 являются высокоэффективными каталитическими системами в реакции разложения закиси азота с получением высокоселективного кислорода, который можно безопасно использовать в исследованиях процессов окисления органических веществ.

Заключение

Окислительное дегидрирование легких углеводородов, в частности этана, представляет возможную альтернативу текущему промышленному получению олефинов посредством высоко-энергоёмкого, эндотермического прямого каталитического дегидрирования или парового крекинга.

Как отмечалось ранее, наилучшие результаты в ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя показывают смешанные оксидные катализаторы MoVTеNbO. Ключевой проблемой при использовании данной каталитической системы является её низкая термостабильность в условиях ОДЭ и, как следствие, необратимая дезактивация. Таким образом, установление параметров процесса ОДЭ, при которых активная фаза M1 MoVTеNbO катализатора остается неизменной на протяжении всего времени эксперимента, является на сегодняшний день актуальной задачей.

Другим возможным окислителем для рассматриваемого процесса является CO₂. Он менее активен по сравнению с кислородом, и поэтому для работы с диоксидом углерода требуются температуры выше 600 °C. При таких температурах возникает проблема зауглероживания поверхности катализатора, которую многие исследователи не рассматривают по причине используемых в их работах сильно разбавленных исходных смесей. Разработка новых нанесенных оксидных катализаторов для ОДЭ, устойчивых к зауглероживанию, является ещё одной актуальной задачей, рассматриваемой в настоящей работе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. КАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАГЕНТЫ

Следующие реактивы были использованы в ходе данного исследования:

– этан (ос.ч.), диоксид углерода (ос.ч.), кислород (ос.ч.), закись азота медицинская (ос. ч.), воздух.

В качестве газов-носителей использовали:

– гелий (ос. ч.), аргон (ос. ч.).

Приготовление катализаторов

Нанесенный оксидный катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$, содержащий 5 мас.% железа и 5 мас.% хрома был синтезирован методом пропитки по влагоемкости водными растворами $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%). Сибунит (ИППУ СО РАН) в виде гранул предварительно прокачивали при температуре 500 °С в течение 2 часов. Наносили раствор прекурсора на Сибунит покапельно при тщательном перемешивании. После влажный образец сушили в сушильном шкафу при температуре 100°С в течение 12 часов до полного высыхания. Далее катализатор прокачивали в потоке азота при температуре 600°С в течение 4 часов.

Нанесенный катализатор 6% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, содержащий 6 мас. % оксида галлия синтезирован путем пропитки по влагоемкости водным раствором $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich, 99,9%) цеолита HZSM-5 (Zeolyst), с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 15$) [168]. Цеолит HZSM-5 в виде порошка предварительно прокачивали при температуре 500 °С в течение 2 часов. Раствор соли $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ наносили покапельно. После пропитки образец выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов, затем оставляли в сушильном шкафу при 100°С до полного высыхания. Далее

катализатор прокаливали в потоке сухого воздуха при температуре 650 °С в течение 6 часов для разложения $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ до оксида.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (содержание Fe_2O_3 2% масс., $\text{Si}/\text{Al} = 15$) был получен методом пропитки по влагоемкости [188]. Цеолит HZSM-5 (Zeolyst) в виде порошка предварительно прокаливали при температуре 500°С в течение 2 часов. Зная влагоемкость носителя, наносили раствор прекурсора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%) покапельно. Влажный образец выдерживали при комнатной температуре с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке в течение 12 часов и сушили при температуре 120°С в течение 4 часов до полного высыхания. Затем образец прокаливали в кварцевом реакторе в потоке сухого воздуха при температуре 550°С в течение 5 часов.

Катализатор 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, с расчетным содержанием оксида хрома (III) равным 5% масс. также был синтезирован путем пропитки по влагоемкости [189]. Силикагель предварительно фракционировали (размер частиц 0,25-0,5 мм), затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 2 часов. Наносили раствор прекурсора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) на носитель покапельно с тщательным перемешиванием. После влажный образец сушили при комнатной температуре с периодическим перемешиванием. Образец прокаливали в кварцевом реакторе в потоке сухого воздуха при температуре 600°С в течение 2 часов. Образец 5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен по аналогичной методике.

По методике [189] синтезирован двухкомпонентный катализатор 15% Fe_2O_3 /5% Cr_2O_3 / SiO_2 , содержащий расчетные количества оксида железа (III) - 15% масс. и оксида хрома (III) - 5% масс. Силикагель предварительно фракционировали (размер частиц 0,25-0,5 мм), затем прокаливали при температуре 500°С в течение 2 часов. Зная влагоемкость носителя, рассчитывали необходимые количества солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%) и растворителя (дистиллированная вода) для приготовления раствора. Наносили раствор солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ покапельно с тщательным перемешиванием. После влажный образец выдерживали при комнатной температуре с периодическим перемешиванием в течение суток.

Образец катализатора прокаливали в кварцевом реакторе в потоке сухого воздуха при температуре 600°C в течение 2 часов. По аналогичной методике был приготовлен образец 15%Fe₂O₃/5%Cr₂O₃/α-Al₂O₃.

Оксидный катализатор 5%Fe₂O₃/10%Cr₂O₃/ZrO₂ получен методом соосаждения по методике [151]. В качестве прекурсоров использовали соли Cr(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, 99%), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Acros Organics, 99%) и ZrO(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich, 99%). Раствор солей Cr(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃ и ZrO(NO₃)₂ был добавлен по каплям при постоянном перемешивании к раствору NaOH при 40 °C (pH≈11). Полученный осадок был отфильтрован и промыт дистиллированной водой до слабощелочной реакции среды (pH≈8). Далее образец сушили на воздухе при 80°C в течение 8 часов и прокаливали в потоке сухого воздуха при температуре 600°C в течение 3 часов для разложения гидроксидов металлов до оксидов.

Смешанные оксидные катализаторы состава Mo_{1.0}V_{0.37}Te_{0.17}Nb_{0.15}O_x (далее MoVTeNbO_x) были получены методом гидротермального синтеза по методике, описанной в литературе¹ [190]: 26,50 г гептамолибдата аммония (тетрагидрат) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Acros Organics, 99+%) и 5,75 г теллуровой кислоты H₆TeO₆ (Alfa Aesar, 99+%) растворяли в 195 г дистиллированной воды при 80°C. Гидроксид аммония (25% водный раствор) прибавляли при pH=7,5. Воду выпаривали при перемешивании при 80°C. Твердый осадок сушили при 90°C, затем 6,4 г полученного в результате белого порошка молибдотеллурата аммония суспендировали в воде (21,3 г) при 80°C и прибавляли раствор 2,39 г сульфата ванадила (Alfa Aesar, 99,9+%) в 10 мл воды, затем к полученной смеси добавляли раствор 2,33 г оксалата ниобия (Alfa Aesar, 99+%) в 10 мл воды. Смесь перемешивали 10 минут и переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Воздух в автоклаве вытесняли аргоном, автоклав герметизировали и нагревали до 175° C, выдерживали при заданной температуре в течение 48 часов. Далее автоклав охлаждали до комнатной температуры, а его

¹ Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Финашиной Е.Д. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского) за синтез MoVTeNbO катализатора

содержимое фильтровали, промывали дистиллированной водой до обесцвечивания промывной воды и сушили при 80°C. Полученный прекурсор прокачивали в течение 2 часов в токе аргона при 600°C. Затем осуществляли подъём температуры до 600°C со скоростью 1,67°C/мин. Порошок далее прессовали и отсеивали нужную фракцию (0,25–0,5 мм). Наличие фазы M1, играющей ключевую роль в ОДЭ, было подтверждено методом РФА.

Для получения катализаторов ОДЭ, не содержащих теллура, использовалась идентичная описанной выше методика, отличающаяся только тем, что в ней отсутствовала стадия синтеза молибдотеллулата аммония. То есть, получали раствор 5,4 г гептамолибдата аммония (тетрагидрата) в 20 мл дистиллированной воды при 80 °С. К нему прибавляли раствор 2,39 г ванадил сульфата в 10 мл воды. После этого к полученному раствору добавляли 2,33 г оксалата ниобия в 10 мл воды. Дальнейшие шаги приготовления катализатора полностью соответствуют методике получения катализаторов MoVTeNbO.

В качестве катализатора для разложения закиси азота использовался цеолитный катализатор HZSM-5 (Zeolist) с соотношением Si/Al = 50 (фракция 0,25–0,44 мм). Перед проведением эксперимента данный катализатор предварительно прокачивали в течение 5 часов при температуре 700 °С в потоке воздуха.

В таблице 4 представлен состав и сокращения, которые будут использованы для обозначения катализаторов.

Таблица 4. Состав катализаторов

Обозначение образца	Состав катализатора*
Ga/HZSM	6% Ga ₂ O ₃ /HZSM-5
Fe/HZSM	2% Fe ₂ O ₃ /HZSM-5
FeCrZrO	5% Fe ₂ O ₃ /10% Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂
Cr/SiO ₂	5% Cr ₂ O ₃ /SiO ₂
Fe-Cr/SiO ₂	15% Fe ₂ O ₃ /5% Cr ₂ O ₃ /SiO ₂
Cr/Al ₂ O ₃	5% Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃
Fe-Cr/Al ₂ O ₃	15% Fe ₂ O ₃ /5% Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃
Fe-Cr/C	5% Fe ₂ O ₃ /5% Cr ₂ O ₃ /C
Mo _{1.0} V _{0.37} Te _{0.17} Nb _{0.15} O _x	MoVTeNbO

* Указано массовое содержание нанесенного оксида.

2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD. Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии). Использовалось монохроматическое излучение Al-K α с энергией E = 1486,6 эВ. Калибровка проводилась по C1s (285,0 эВ) для образцов, обработанных в каталитической ячейке в потоке Ar + 5% H₂ и по Mo3d_{5/2} (233,2 эВ) для образцов, обработанных этаном и смесью этана с кислородом при 400°C².

2.2.2. ИК-спектроскопия

Для подтверждения наличия активной фазы в катализаторе MoVTeNbO_x был зарегистрирован его инфракрасный (ИК) спектр поглощения (на просвет).

Перед ИК–измерениями около 10% образца растирали с KBr до образования однородного порошка. Далее готовили таблетку (прессованием), которую фиксировали в держателе прибора.

ИК–спектры записывали при комнатной температуре на фурье–спектрометре Bruker Alpha, в частотном диапазоне 1100–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Электронные микрофотографии поверхностей образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6390LA» производства фирмы JEOL Ltd. Образец наносился на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч, наклеенный на медно-цинковый столик. После этого столик с образцом помещался в камеру микроскопа и вакуумировался до давления

² Автор выражает глубокую благодарность к.ф.-м.н. Маслакову К. И. (МГУ) за помощь в интерпретации результатов РФЭС

10^{-4} Па. В зависимости от структуры и материала образца выбиралось ускоряющее напряжение (от 0,5 до 30 кВ), а также рабочая дистанция (8–25 мм). Спектры энергодисперсионного рентгеновского микроанализа регистрировались при помощи приставки EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.2.4. Рентгенофазовый анализ

Кристалличность и фазовый состав исходных и отработанных катализаторов определяли с помощью рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-2 (навеска образца 80 мг; 2θ от 5 до 40°)³. Образцы стали исследовали методом порошковой дифракции на станции синхротронного излучения (СИ) «Белок» методом «на отражение». Использован двумерный детектор MAR CCD (2048x2048)⁴.

2.2.5. Магнитометрический метод и термопрограммируемое восстановление водородом

Зависимость скорости поглощения водорода в режиме термопрограммируемого восстановления (ТПВ) катализаторов регистрировали на лабораторной установке КЛ-1 (Россия). Восстановление осуществляли смесью газов 5 % H_2/Ar со скоростью потока 20 мл/мин до температуры 800 °С. Скорость линейного нагрева печи составляла $10^\circ C/мин$. Химические превращения в катализаторах в процессе восстановления исследовали магнитометрическим методом в условиях *in situ*. Образец катализатора массой 50 мг помещали между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца в проточный кварцевый микрореактор, являющийся измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Восстановление проводили в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева $8^\circ/мин$ до $600^\circ C$ и выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем

³ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Мишину И. В. (ИОХ РАН) за помощь в рентгенофазовом исследовании цеолитов

⁴ Автор благодарит Сульянова С.Н. (Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, г. Москва) за сотрудничество в рентгенофазовом исследовании катализаторов

охлаждали реактор до комнатной температуры, фиксируя изменения намагниченности с частотой 1 Гц при внешнем поле 3 кЭ. Таким образом, были получены зависимости намагниченности от температуры для восстановленных катализаторов, представляющие собой термомагнитные кривые⁵.

⁵ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Чернавскому П.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в исследовании магнитометрическим методом

2.3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.3.1. Методика проведения каталитических экспериментов при атмосферном давлении с использованием CO_2 в качестве окислителя

Каталитические эксперименты по ОДЭ проводили на установке проточного типа, схема которой представлена на рис. 11.

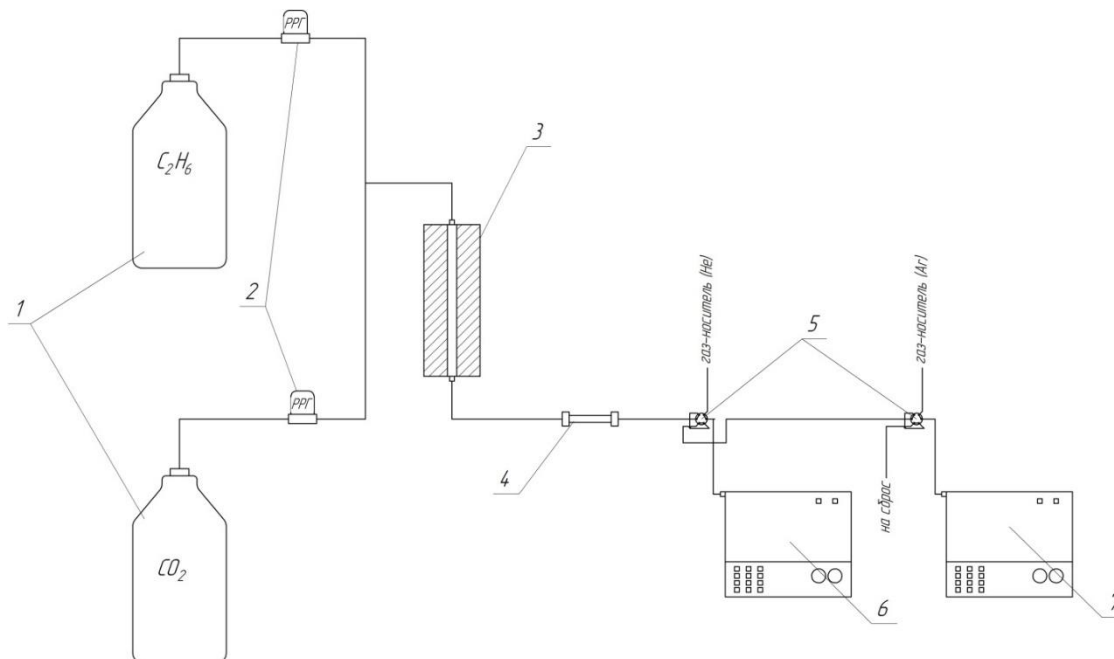


Рис. 11. Установка для ОДЭ в газовой фазе: 1 - баллоны с реагентами; 2 - регуляторы расхода газа (РРГ); 3 – стальной реактор с электрической печью; 4 – ловушка для воды; 5 – шестипортовые краны для хроматографического анализа; 6,7 - хроматографы.

Как отмечалось выше, во многих исследованиях по ОДЭ используются сильно разбавленные смеси этана с CO_2 , причем мольные доли реагентов, а также инертный газ-разбавитель в каждой работе различаются. Для сравнения и выявления наилучшей каталитической системы в ОДЭ необходимо было провести эксперименты при одинаковых реакционных параметрах.

Процесс каталитического дегидрирования этана в этилен в присутствии CO_2 в качестве окислителя исследовали в температурном диапазоне 650-750°C, с

соотношением реагентов $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 1:1$ или $1,5:1$. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в стальных (марка стали 316 и 12X18H10T, внутренний диаметр – 0,55 мм, длина – 55 см) и кварцевом (внутренний диаметр – 0,55 мм, длина – 55 см) реакторах. Загрузка катализатора составляла 0,5 – 2 г (фракция 0,25 – 0,5 мм). Нагрев реактора осуществляли в потоке CO_2 , после достижения заданной температуры включали поток этана. Подачи CO_2 и C_2H_6 осуществляли регуляторами расхода газа Bronkhorst. Суммарная скорость потока составляла 50 мл/мин. Измерения температуры осуществлялись при помощи находящейся с внешней стороны реактора термопары, горячий спай которой располагался над серединой слоя катализатора.

2.3.2. Методика проведения каталитических экспериментов при атмосферном давлении с использованием O_2 в качестве окислителя

Исследование активности катализаторов MoVTeNbO (и MoVNbO) в реакции селективного ОДЭ проводили в проточной установке при атмосферном давлении. Схема установки представлена на рис. 12.

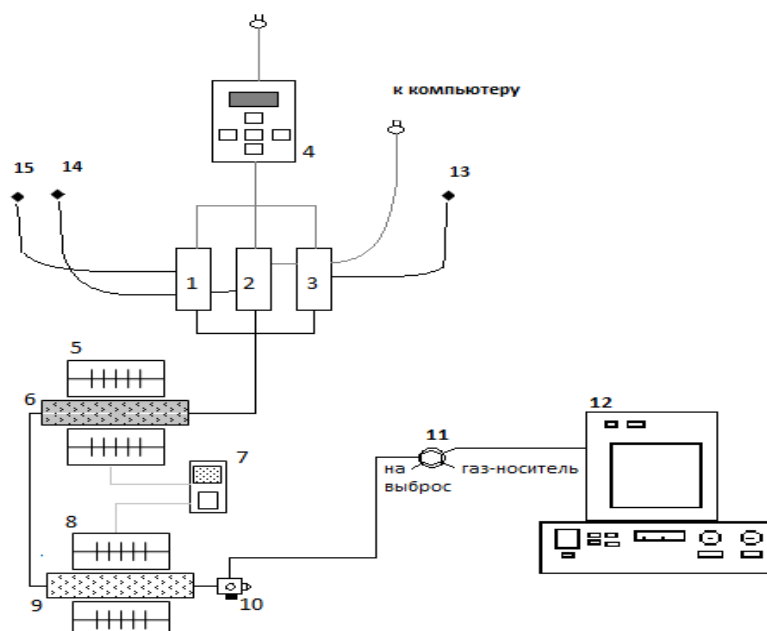


Рис. 12. 1, 2, 3 – регуляторы массового расхода газов MFC, 4 – управляющий блок регуляторов, 5 – электрическая печь преднагрева, 6 – кварцевая трубка, 7 – терморегулятор, 8 – электрическая печь для реактора, 9 – реактор, 10 – ловушка для воды, 11 – кран, 12 – хроматограф, 13–15 – капиллярные линии к баллонам с газом.

Образцы катализаторов испытывали в ОДЭ в температурном диапазоне 340–400°C. Для исключения локальных перегревов катализатора в процессе реакции, его смешивали в соотношении 1:1 с разбавителем TiO_2 , который, как показали результаты предварительных экспериментов, инертен в изучаемом диапазоне температур, а также хорошо поддается формовке в смеси с MoVNbTeO . Далее смесь прессовали и отсеивали нужную фракцию (0,25 – 0,5 мм). Полученные таким образом образцы ($m = 2\text{--}4$ г) загружали в стальной реактор (длина – 55 см, внутренний диаметр – 0,55 см), причём стационарный слой катализатора (длиною 1,5 – 3 см^3) располагался по центру, всю остальную часть реактора заполняли кварцевым песком, диаметр частиц которого был больше, чем у испытуемых образцов. Измерения температуры осуществлялись при помощи находящейся с внешней стороны реактора термопары, горячий спай которой располагался над серединой слоя катализатора. В используемой электрической печи, предназначенной для нагрева реактора, имелся градиент температур, однако в активном слое он не превышал 5°C. Объёмная скорость потоков газов варьировалась в диапазоне 600–1600 ч^{-1} , причём газовый поток, выходящий из реактора, проходил через ловушку для удаления воды (20°C). Для проведения реакции ОДЭ была приготовлена смесь $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2=75:25$ (мол.) в газовом баллоне смешиванием этана чистотой 99,9% с техническим кислородом (98%). Эксперименты по ОДЭ в этилен проводились в двух разных режимах: проточном (при совместной подаче реагентов) и периодическом (с отдельной подачей C_2H_6 , N_2 и воздуха). В первом случае через проточный реактор со стационарным слоем смешанного оксидного катализатора MoVTeNbO (MoVNbO) подавалась смесь этана с кислородом с объёмной скоростью 800 ч^{-1} . Каталитические эксперименты повторялись 3–5 раз при каждой температуре: 340, 360, 380, 400°C.

В периодическом варианте также использовался проточный реактор со стационарным слоем смешанного оксидного катализатора MoVTeNbO . Сначала реактор нагревали до температуры реакции в токе азота (70 мл/мин). После этого, в зависимости от поставленной задачи, последовательно подавали газы, например:

воздух → азот → этан → азот. Время подачи каждого из газов, их последовательность и количество циклов варьировалась в зависимости от цели эксперимента.

Использование периодического режима позволило оценить количество реакционно-активного кислорода катализатора, определяющего максимальное количество этилена, получаемого за один цикл.

2.3.3. Методика проведения каталитических экспериментов при высоком давлении

Процесс ОДЭ под давлением проводили на установке, схема которой представлена на рис. 13.

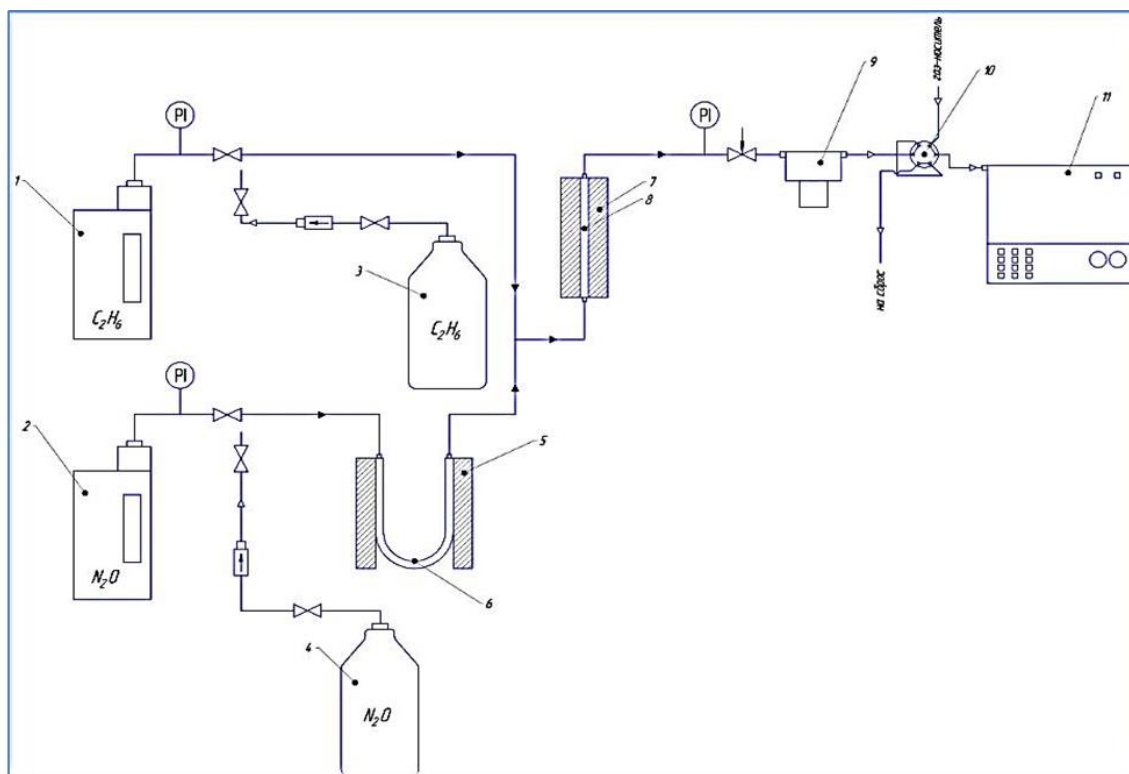


Рис.13. Каталитическая установка для работы при высоком давлении. (1, 2 – жидкостные насосы; 3, 4 – баллоны с реагентами; 5, 7 – электрические печи; 6 – реактор с цеолитом для разложения N_2O ; 8 – основной реактор; 9 – ловушка для воды; 10 – 6-портовый кран; 11 – хроматограф)

Исследование активности катализаторов $MoVTeNbO$ в реакции ОДЭ проводили в проточной установке при давлении 20 – 100 атм в температурном диапазоне 230–300°C. В качестве окислителя использовался кислород.

Образцы катализаторов ($m = 0,5 - 3$ г, зернение 0,25-0,44, насыпной вес 1,33 г/см³) загружали в стальной реактор (длина – 55 см, внутренний диаметр – 0,55 см), причём стационарный слой катализатора (длиною 3 – 6 см) располагался по центру, всю остальную часть реактора заполняли кварцевым песком. Реагенты подавали в систему при помощи жидкостных насосов. Объёмную скорость подачи реагентов варьировали в диапазоне 300–2500 ч⁻¹.

Термодинамический анализ

Расчет термодинамических величин был осуществлен при помощи пакета программ HSC Chemistry 4.0.

Хроматографический анализ

Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии на хроматографах ЛХМ–80 с детекторами по теплопроводности с использованием двух набивных колонок:

1. PorapakQ для анализа углеводородов и CO₂.
2. С цеолитом СаА (5Å) для анализа O₂, СО и Н₂.

Для оценки количества уксусной кислоты, образующейся в ходе реакции ОДЭ, приготовленную газовую смесь этана с кислородом пропускали со скоростью потока 60 мл/мин в течение часа через реактор со стационарным слоем катализатора при температуре 380°C. Образовавшуюся в ходе эксперимента воду, содержащую в своём составе уксусную кислоту, разбавляли до 200 мл и анализировали методом жидкостной хроматографии на хроматографе Waters 600 с рефрактометрическим детектором.

Количество C₂H₄ (аналогичная формула для расчёта мольного количества CO₂) находили по формуле (33):

$$n_{C_2H_4} = \frac{m_{C_2H_6}}{M_{C_2H_4}} \cdot \frac{K_{C_2H_6} Q_{C_2H_6}}{K_{C_2H_4} Q_{C_2H_4}}, \quad (33)$$

где $K_{C_2H_4}$, $K_{C_2H_6}$ – массовые поправочные коэффициенты для этилена и этана, $Q_{C_2H_4}$, $Q_{C_2H_6}$ – площадь пика этилена и этана, $m_{C_2H_6}$ – масса этана, M_i – молярная

масса этилена. Значение массовых поправочных коэффициентов для компонентов газовой смеси представлены в таблице 5.

Таблица 5. Массовые поправочные коэффициенты для продуктов реакции ОДЭ [191].

Компонент	Массовые поправочные коэффициенты
C ₂ H ₆	0,590
C ₂ H ₄	0,585
CO ₂	0,915

Конверсию этана и селективность по продуктам рассчитывали по формулам (34) и (35).

$$X_{C_2H_6} = \frac{F_{C_2H_6}^0 - F_{C_2H_6}}{F_{C_2H_6}^0} * 100\% \quad (34)$$

$$S_i = \frac{v_i n_i}{\sum_i v_i n_i} * 100\% \quad (35)$$

где $X_{C_2H_6}$ – конверсия этана, $F_{C_2H_6}^0$ – исходный поток этана, мл/мин; $F_{C_2H_6}$ – поток этана на выходе из реактора, мл/мин; S_i – селективность выхода i -ого продукта, n_i – количество моль i -ого продукта, v_i – стехиометрический коэффициент i -ого продукта.

Реакцию ОДЭ на катализаторах, предназначенных для физико-химического исследования, проводили в кварцевом реакторе (рис. 14). Загрузка катализатора составляла 2–3 грамма. Скорость подачи газовой смеси (или этана) – 60 мл/мин.

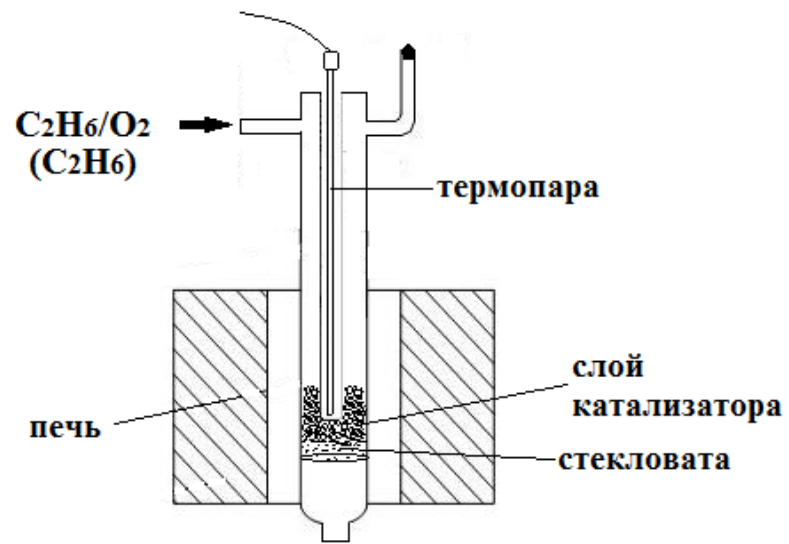


Рис. 14. Кварцевый реактор.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Как отмечалось ранее, основным методом получения этилена в промышленности на сегодняшний день остаётся паровой крекинг нефти и этана. Процесс проводят при температурах выше 800 °С. С использованием каталитического ОДЭ, в котором в качестве окислителя выступает CO_2 , удается снизить температуру до 500–750°С. Однако при столь высокой температуре, в первую очередь, необходимо оценить вклад газофазных и гетерогенных процессов, протекающих при дегидрировании этана диоксидом углерода, а также влияние времени пребывания в горячей зоне реагентов, химического состава материала реактора на конверсию этана и диоксида углерода в газовой фазе.

3.1.1. Влияние химического состава материала реактора на ОДЭ

В таблице 6 представлены результаты по дегидрированию этана в кварцевом реакторе.

Таблица 6. Результаты дегидрирования этана в кварцевом реакторе

Реактор	Объём реакционной зоны, мл	Время пребывания в горячей зоне, с	Температура, °С	X(CO_2), %	X(C_2H_6), %	S(C_2H_4), %	S(CH_4), %
Кварцевый	10	12	650	0	2	99	1
			700		11	93	7
			750		45	85	15
	6	7	650	0	1	99	1
			700		9	95	5
			750		28	89	11
	3.3	4	650	0	1	99	1
			700		7	96	4
			750		25	90	10

$v(\text{C}_2\text{H}_6) = 20$ мл/мин; $v(\text{CO}_2) = 30$ мл/мин; 1 атм, кварцевый реактор: внутренний диаметр- 55 мм, длина - 55 см)

При проведении процесса в кварцевом реакторе CO_2 не вступает во взаимодействие с этаном, а основными продуктами являются этилен, метан и водород. Следовательно, в этом случае наблюдается протекание реакции прямого дегидрирования этана. Увеличение времени пребывания реагентов при 750°C в горячей зоне реактора с 4 до 12 с (путём увеличения реакционного объёма) способствует росту конверсии этана с 25 до 45%, соответственно. При этом селективность по этилену снижается с 90 до 85%.

Как видно из анализа данных таблицы 6, при 750°C изменение времени пребывания в горячей зоне реактора с 4 до 7 с всего на несколько процентов увеличивает конверсию этана, при этом объем, в котором протекает реакция заполнен кварцем на 100 и 60%, соответственно. При проведении эксперимента при 750°C в реакторе, не заполненном кварцем, конверсия возрастает с 25 до 45%.

При проведении подобных экспериментов в стальных реакторах наблюдалась иная картина (табл. 7).

Таблица 7. Результаты ОДЭ в стальных реакторах

Реактор	Объём реакционной зоны, мл	Время пребывания в горячей зоне, с	Температура, $^\circ\text{C}$	$X(\text{CO}_2)$, %	$X(\text{C}_2\text{H}_6)$, %	$S(\text{C}_2\text{H}_4)$, %	$S(\text{CH}_4)$, %
Стальной марки AISI 316	10	12	650	1	3	96	4
			700	3	18	93	7
			750	57	62	32	68
	3.3	4	650	1	1	97	3
			700	2	8	95	5
			750	42	42	36	64
Стальной марки 12X18Н10Т	10	12	650	16	40	87	13
			700	36	68	51	49

$v(\text{C}_2\text{H}_6)=20$ мл/мин; $v(\text{CO}_2)=30$ мл/мин; 1 атм, стальной реактор: внутренний диаметр

- 55 мм, длина - 55 см)

В первую очередь, стоит обратить внимание на вовлечение CO_2 в процесс дегидрирования этана, причем конверсия диоксида углерода была значительно выше для реактора марки 12X18Н10Т. Благодаря этому в данном реакторе уже при

650 °С удается достичь 40% конверсии этана при селективности по этилену 87%. Результат стабильно воспроизводился более 100 часов. При переходе к 700°С конверсия по углеводороду близка к 70%, однако селективность по олефину составляет всего 51%. При использовании стального реактора марки AISI 316 конверсия CO₂ составляет 1-2%, при этом конверсия этана не превышает 10% в температурном диапазоне 650-700°С. При переходе к 750°С наблюдается резкое увеличение конверсий этана и диоксида углерода, однако при этом также значительно снижается селективность по этилену, что, согласно термодинамическим расчетам (рис. 15), может говорить о вовлечении в процесс ОДЭ ряда реакций:

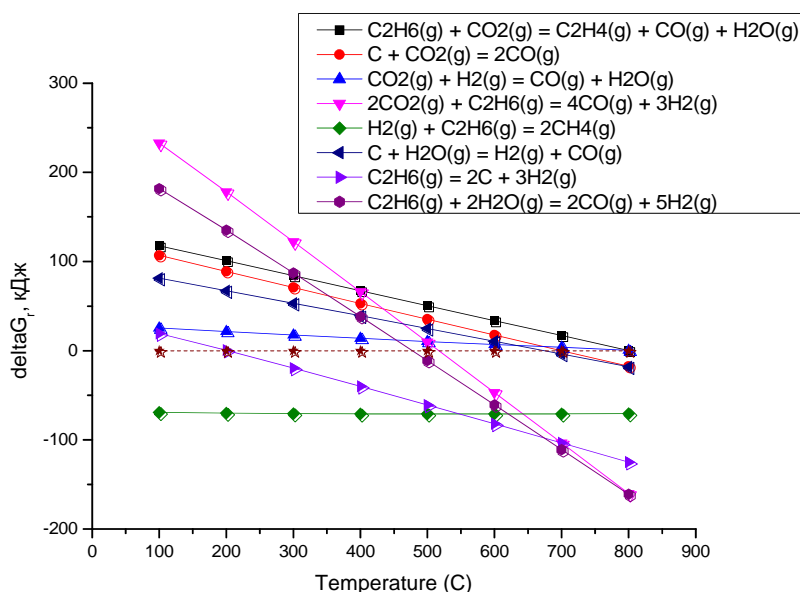


Рис. 15. Расчет ΔG_r возможных реакций в процессе ОДЭ, как функций температуры.

Из представленных данных на рис. 15 видно, что с ростом температуры число возможных газофазных реакций значительно увеличивается. Причем все побочные процессы оказываются термодинамически более выгодными по сравнению с ОДЭ и ДЭ. Поэтому дальнейшие эксперименты было целесообразно проводить при температурах, не превышающих 700°C.

Для того чтобы изучить состав фаз активных в ОДЭ, образцы стальных трубок 12X18H10T реактора, предварительно измельчив, исследовали методом порошковой дифракции (рис.16).

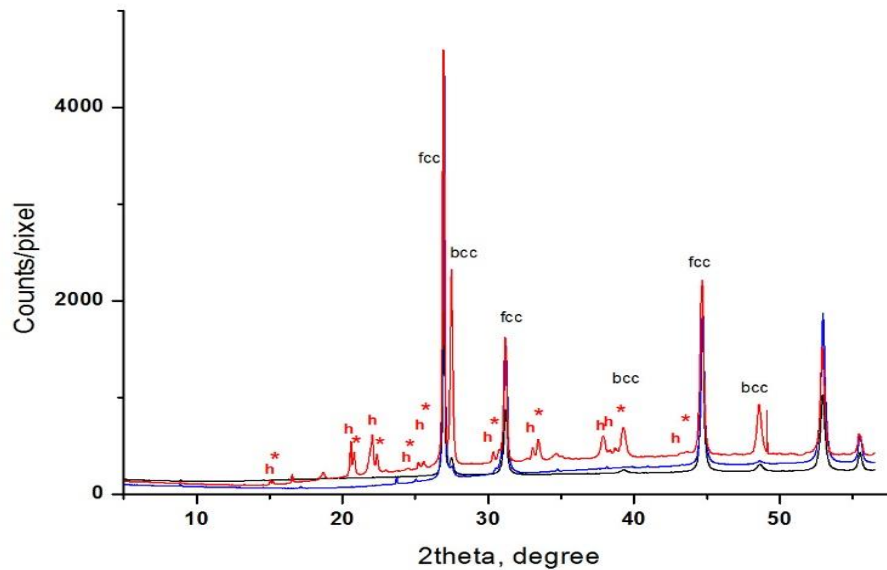


Рис.16. Дифрактограммы образцов стального реактора 12X18H10T (черный – исходная стальная трубка, синий – конец реактора, красный – центр реактора)

Дифрактограммы начала (1), конца (2) и центра (3) стального реактора изображены чёрным, синим и красным цветом, соответственно. Наиболее сильные пики соответствуют ГЦК решётке (аустенит) и ОЦК решётке (феррит). На рисунке эти пики помечены fcc и bcc. Принципиальным отличием дифрактограмм образцов 1,2 от 3 является наличие на последней пиков фаз Fe_2O_3 и Cr_2O_3 (помечены буквой h и *). Эти фазы изоструктурны и имеют ромбоэдрическую решётку (пр. гр. R-3c). Также можно отметить значительно большее количество ОЦК-фазы для образца №3 по сравнению с двумя другими.

Основываясь на результатах ОДЭ, полученных при использовании стального реактора марки 12X18H10T, предложено провести поиск каталитических систем среди Fe-Cr нанесенных катализаторов.

3.1.2. ОДЭ с использованием CO₂ на оксидных катализаторах

Получив высокую активность и селективность в процессе ОДЭ в стальном реакторе, а также проанализировав литературные данные, для рассмотрения ОДЭ были выбраны Fe-Cr, а также Ga-содержащие нанесенные оксидные системы, показавшие высокие значения активности и селективности для этого процесса [168].

Однако стоит отметить, что каталитические системы тестировались исследователями в отличающихся друг от друга реакционных условиях. Чтобы выявить наиболее эффективную каталитическую систему для дегидрирования этана с использованием CO₂ в качестве окислителя, необходимо было провести сравнение выбранных каталитических систем при одинаковых реакционных параметрах.

На рисунке 17 и 18 приведены дифрактограммы полученных катализаторов. На дифрактограмме катализатора FeCrZrO (рис.17) наблюдаются максимумы при 2θ равных 30,3; 35,2; 50,6; 60,2, которые в соответствии с табличными данными можно отнести к тетрагональной модификации ZrO₂.

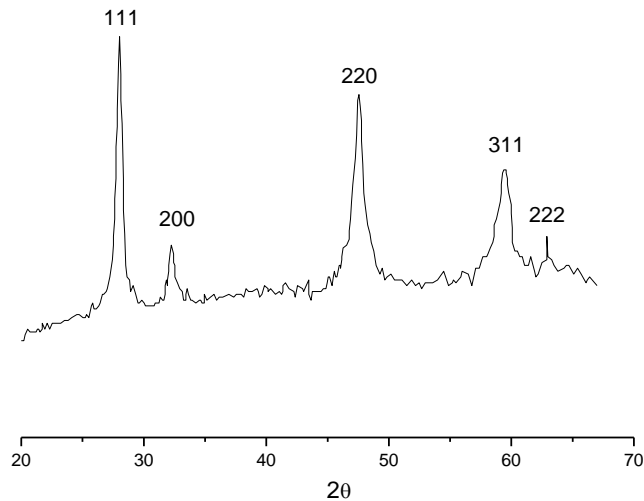


Рис. 17. Дифрактограмма катализатора FeCrZrO

На рис. 18 (а) и (б) представлены дифрактограммы для каталитических систем, приготовленных нанесением солей железа и галлия на носитель HZSM-5. Дифрактограммы содержат только максимумы, характерные для цеолита. Отсутствие отражений, характерных для нанесенных компонентов, указывает на то, что оксиды образуют мелкие кристаллы, равномерно распределенные в каналах или на поверхности носителя. Возможно также, что нанесенные оксиды представлены аморфными фазами.

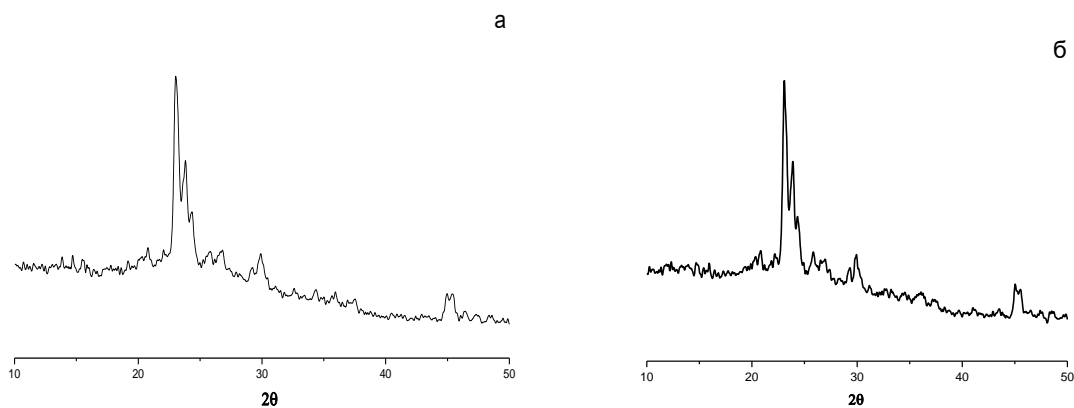


Рис. 18. Дифрактограммы катализаторов: (а) Ga/HZSM и (б) Fe/HZSM

В таблице 8 приведены данные по активности Ga, Cr, Fe-содержащих катализаторов в реакции ОДЭ при 650°C.

Таблица 8. Конверсия и селективность Ga, Fe, Cr катализаторов

Кат-р	Т, °С	X (C ₂ H ₆), %	S, %			X (CO ₂), %	S (CO), %
			C ₂ H ₄	CH ₄	C+аром.		
Ga/HZSM	650	70	4	2	94	48	19
Fe/HZSM		39	10	0	90	28	5
FeCrZrO		33	39	2	59	19	86
Cr/SiO ₂		26	14	0	86	10	24
Fe-Cr/SiO ₂		12	27	0	73	6	144
Cr/Al ₂ O ₃		15	17	0	83	6	94
Fe-Cr/Al ₂ O ₃		12	18	0	82	12	130

На катализаторах, полученных нанесением оксидов Ga и Fe на HZSM-5, наблюдались высокие конверсии этана (70 и 39%) и диоксида углерода (48 и 28%), но при этом селективность по этилену не превышала 10%. Хромато-масс-спектрометрически были идентифицированы в продуктах реакции бензол (C₆H₆), толуол (C₇H₈), этилбензол (C₈H₁₀), а также нафталин (C₁₀H₈), метилнафталин (C₁₁H₁₀) и др. Данные соединения являются прекурсорами образования продуктов уплотнения на поверхности катализаторов, которые и приводят к его дезактивации. Образованию ароматических углеводородов в реакции ОДЭ на цеолитных катализаторах способствовало то, что оксиды железа и галлия нанесены на цеолит HZSM-5 (Si/Al = 15), имеющий высокую кислотность, которая благоприятствует

протеканию реакций ароматизации. С этим связана низкая селективность по этилену, наблюдаемая на данных образцах.

Как видно из данных, представленных в табл. 8, при переходе к оксидам, нанесённым на α - Al_2O_3 и SiO_2 , конверсия этана и диоксида углерода в реакции ОДЭ снижается и не превышает 26 и 12%, соответственно. При этом селективность по этилену возрастает до 27% на катализаторе Fe-Cr/ SiO_2 . Наблюдаемая конверсия этана на оксидных системах была лишь немного ниже, чем у других исследователей [163]. При этом объемная скорость подачи, используемая в настоящей работе, более чем в 3 раза выше по сравнению с объёмной скоростью, используемой в ранее опубликованной работе.

Высокая селективность по CO, наблюдаемая на ряде образцов, может быть связана в этом случае с протеканием обратной реакции водяного газа (37) и Будуара-Белла (36).

Обнаружено, что добавление Fe_2O_3 к оксиду хрома, нанесенного на силикагель, снижает конверсию этана более чем в 2 раза - с 26% до 12%, при этом увеличивается селективность по целевому продукту (с 14% до 27%). При использовании в качестве носителя α - Al_2O_3 конверсия этана, равная 15% на оксиде хрома, уменьшается до 12% при добавлении к нему оксида железа, селективность увеличивается с 17 до 18%, соответственно.

Как отмечалось ранее, заметное влияние на устойчивость катализатора в реакционной смеси ОДЭ оказывают природа носителя и соотношение реагентов в исходной газовой смеси. Эффект разбавления был проанализирован на катализаторе Ga/HZSM (рис. 19).

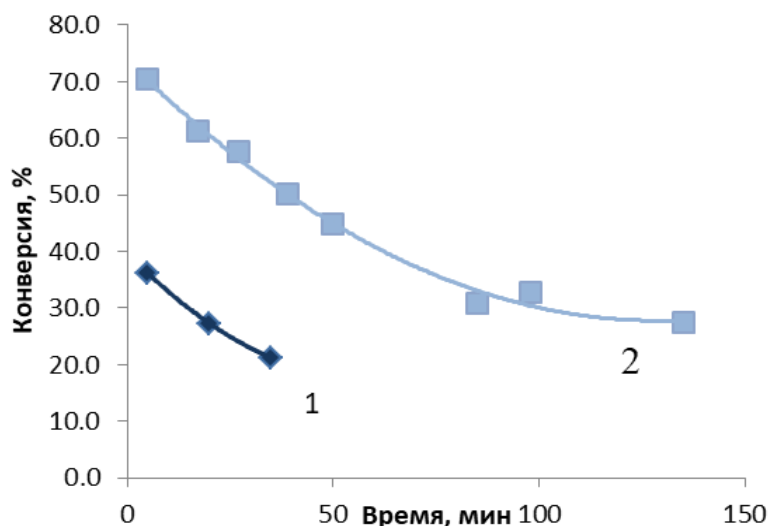


Рис. 19. Зависимость конверсии C_2H_6 от времени на катализаторе Ga/HZSM при соотношении $C_2H_6:CO_2 = 1:1$ (кривая 1) и $C_2H_6:CO_2 = 1:1.5$ (кривая 2) ($T = 650^\circ C$).

На рис.19 представлены данные, иллюстрирующие влияние разбавления исходной смеси на продолжительность работы катализаторов. Для системы Ga/HZSM проведены эксперименты с соотношением $C_2H_6:CO_2 = 1:1$ и $C_2H_6:CO_2 = 1:1.5$. Видно, что при разбавлении реакционной смеси резко возрастает начальная конверсия этана (с 39 до 70%) и увеличивается время работы катализатора. Данные по селективностям по этилену и метану, а также по конверсии диоксида углерода представлены в таблице 9.

Таблица 9. Зависимость селективностей по этилену и метану, а также конверсии диоксида углерода от разбавления исходной CO_2/C_2H_6 смеси на $Ga_2O_3/HZSM$

Соотношение C_2H_6/CO_2	$S(C_2H_4)$, %	$S(CH_4)$, %	$X(CO_2)$, %
1:1	2	5	28
1:1,5	4	2	48

На рис. 20 представлены данные по стабильности каталитических систем в ОДЭ.

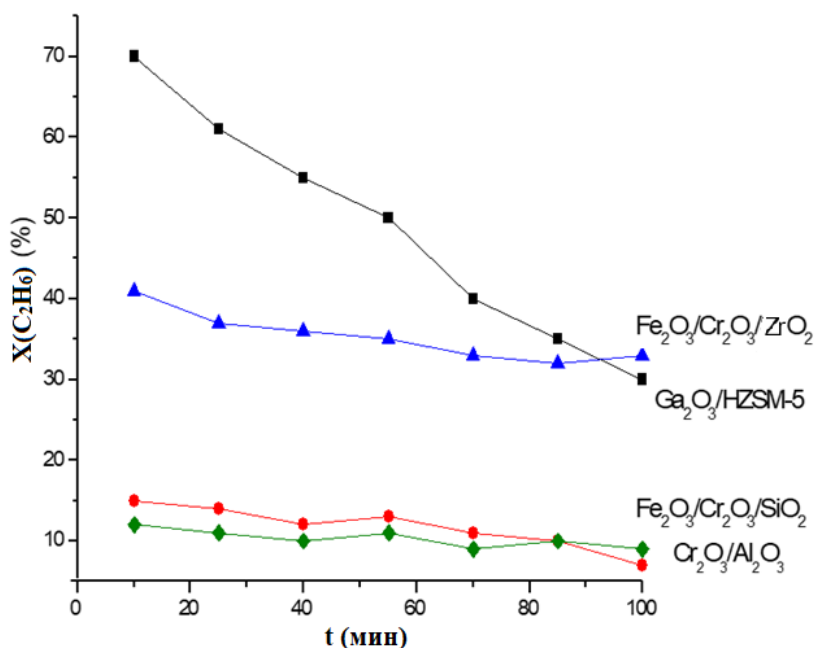


Рис. 20. Стабильность работы Fe-Cr оксидных катализаторов в ОДЭ (650 °С, 1 атм, CO₂:C₂H₆=1:1, X – конверсия).

Стоит отметить, что все проанализированные образцы, приготовленные по литературным методикам, необратимо дезактивировались со временем в результате зауглероживания поверхности. Отмечается более медленная дезактивация FeCrZrO катализатора: снижение конверсии всего на $\frac{1}{4}$ от начального значения за 2 часа. Для сравнения, конверсия на Ga-содержащем катализаторе в тех же условиях уменьшилась с 70% до 27%. Наилучшим из протестированных катализаторов по соотношению конверсия/селективность оказался FeCrZrO катализатор, однако даже в этом случае селективность по этилену не превышала 40 %.

Таким образом, была исследована реакция окислительного дегидрирование этана (ОДЭ) диоксидом углерода на различных Ga, Cr, Fe-содержащих катализаторах в проточном режиме при температурах 500 и 650°С и соотношении C₂H₆/CO₂ = 1 и 1,5. Показана высокая активность цеолитных катализаторов Ga/HZSM и Fe/HZSM с конверсией этана 70% и 39%, но с низкой селективностью по этилену – 4% и 10% соответственно. Обнаружено, что добавление в состав катализатора оксида железа к оксиду хрома уменьшает конверсию этана, но увеличивает селективность по этилену. Наиболее оптимальным по соотношению конверсия/селективность среди исследованных катализаторов ОДЭ является

FeCrZrO. Но стоит отметить, что все катализаторы с течением времени необратимо дезактивировались. И ни на одном из рассмотренных образцов не удалось получить такую же высокую селективность по этилену и длительную стабильную работу каталитической системы, наблюдаемые при использовании стального реактора марки 12Х18Н10Т. В связи с быстрой дезактивацией всех рассмотренных каталитических систем проведен анализ других возможных носителей для процесса ОДЭ.

3.1.3. ОДЭ на Fe-Cr/C катализаторе

В качестве возможной альтернативы оксидным системам было предложено использовать в качестве носителя углеродный материал Сибунит. Сибунит, представляющий собой микрокристаллическую графитоподобную форму углерода, в отличие от всех иных рассмотренных нами носителей, является сильным восстановителем в топохимических реакциях. При формировании и активации Fe-содержащих на углеродном носителе катализаторов ОДЭ с CO₂ облегчены фазовые переходы Fe₂O₃ ↔ Fe₃O₄ ↔ FeO ↔ Fe, что подтверждается данными ТПВ, РФЭС и РФА.

На рис. 21 представлены результаты ТПВ анализа совместно с данными по намагниченности Fe-Cr/C катализатора.

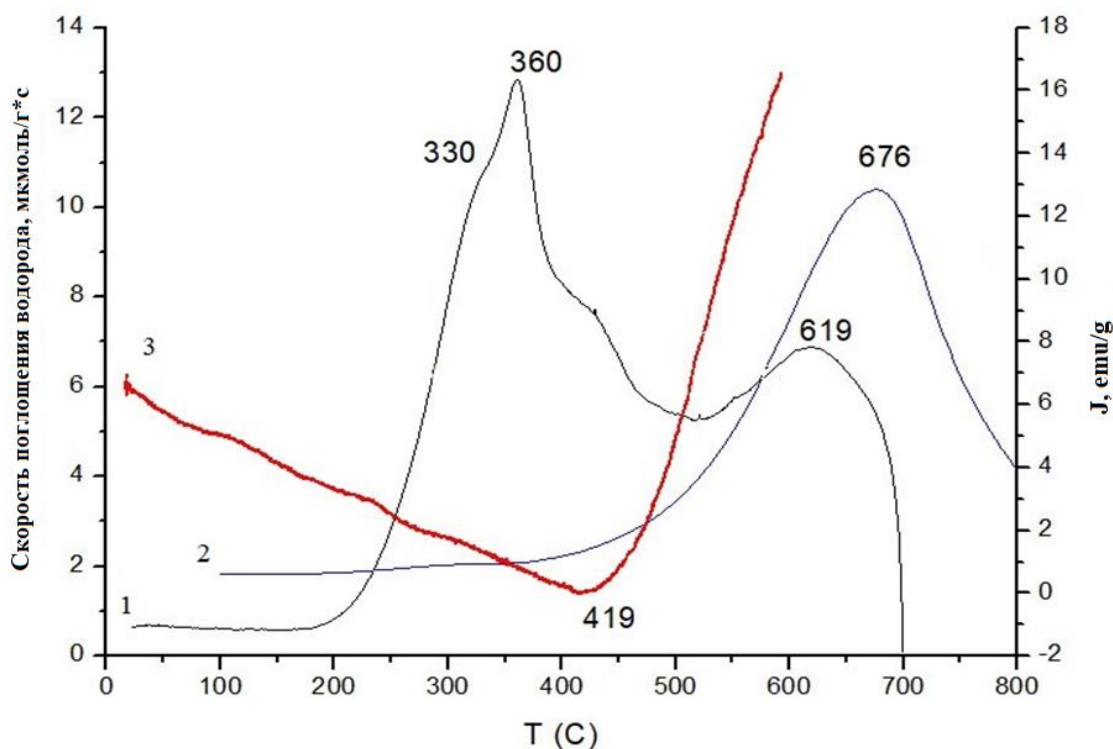


Рис. 21. Кривая ТПВ для катализатора Fe-Cr/C (1) и носителя-Сибунита (2), а также зависимость намагниченности (J) Fe-Cr/C от температуры (3)

Из представленных графиков видно, что Сибунит не является нейтральным к действию водорода при температурах выше 400 °С и подвергается гидрированию в метан, что соответствует широкому пику в диапазоне температур 370-850 °С с максимумом при $T=676$ °С. На профиле ТПВ катализатора Fe-Cr/C наблюдается два пика. Равномерное падение намагниченности в диапазоне температур 20-420 °С свидетельствует о переходе магнетита Fe_3O_4 , являющегося ферромагнетиком, в вюстит FeO. Несколько плеч у первого пика на кривой ТПВ вероятно связано с наличием в катализаторе и другой фазы (Fe_2O_3), не обладающей магнитными свойствами, но также восстанавливаемой в температурном диапазоне 200-500 °С. Последующий рост намагниченности отражает процесс образования металлического железа. Второй пик с максимумом 619 °С соответствует, по-видимому, гидрогенизации углеродного носителя со смещением в сторону низких температур по сравнению с чистым носителем ($T=676$ °С). Это связано с каталитическим эффектом Fe-содержащих активных центров на процесс

гидрогенизации Сибунита. При этом потеря массы катализатора после реакции не превышала 5 % (за 12 часов).

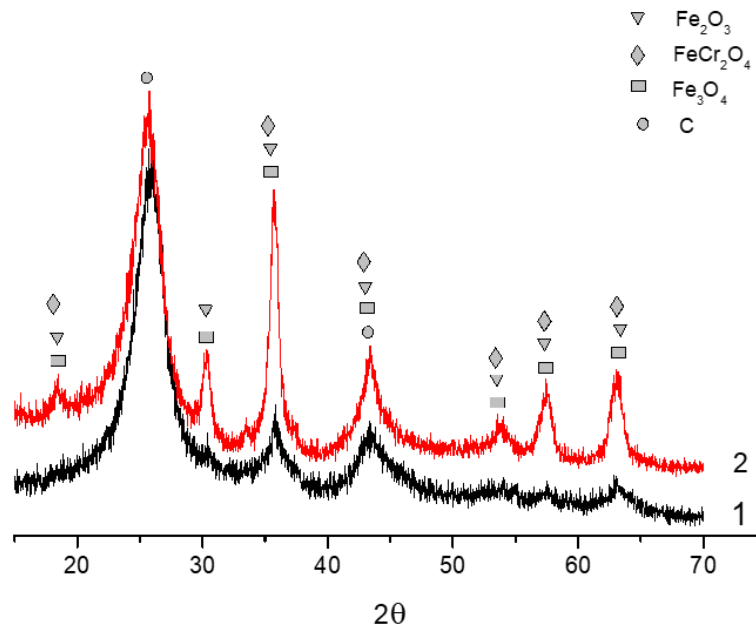


Рис. 22. Дифрактограммы Fe-Cr/C катализатора до (1) и после (2) реакции при 650°C , реактивированного в потоке CO_2 (\bullet – максимумы, принадлежащие фазам Сибунита; \square – магнетит, ∇ – гематит, \diamond – хромит железа (II))

Данные, полученные методом РФА, могут свидетельствовать о наличии в составе катализатора таких фаз, как магнетит, гематит и хромита железа (II) FeCr_2O_4 (рис. 22). При этом образец после реакции был предварительно реактивирован в потоке CO_2 . Как видно из сравнения дифрактограмм катализатора до и после реакции, в процессе ОДЭ не происходит изменения состава фаз, однако наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих оксидным фазам, что связано с ростом кристалличности образцов.

Данные об электронном состоянии атомов хрома на поверхности исследуемого катализатора, полученные методом РФЭС, представлены на рис. 23.

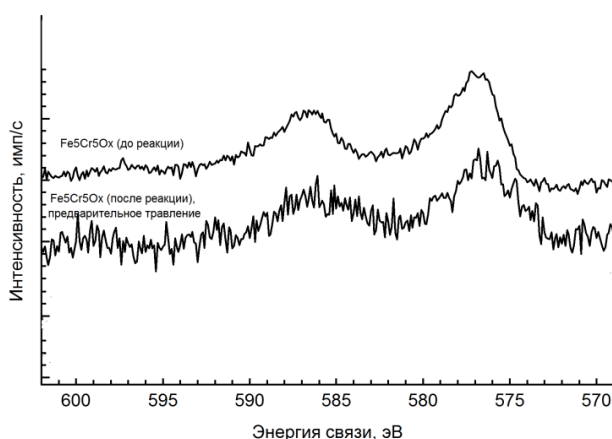


Рис. 23. Линия Cr2p спектров РФЭС высокого разрешения исследованных образцов.

Спектры РФЭС Cr2p представлены в виде дублета широких линий с плохо выраженной структурой и с энергией связи компоненты Cr2p_{3/2} около 577,0 эВ. Такая энергия связи является типичной для трехвалентных соединений хрома. Данные РФЭС по электронным состояниям железа представлены в табл. 10.

Таблица 10. Процентные соотношения различных форм железа $\chi(\text{Fe})$ на поверхности исследованных образцов катализаторов Fe-Cr/C по данным РФЭС.

Образцы	$\chi(\text{Fe}), \%$		
	Fe ⁰	Fe ⁺²	Fe ⁺³
Исходный	—	67	33
После реакции при 650°C в течение 1 ч	34	66	—

В спектре образца Fe-Cr/C после реакции, предварительно обработанного ионным пучком аргона, при 650°C наблюдаются линии, характерные для состояний железа в степенях окисления 0 и +3. В спектре образца до реакции линии, соответствующие Fe⁰, отсутствуют, но имеются линии Fe⁺³. Таким образом, основываясь на данных РФЭС, можно предположить, что ключевую роль в ОДЭ играют фазы, содержащие в своем составе Fe³⁺.

В таблице 11 представлены результаты каталитических экспериментов на Fe-Cr/C катализаторе.

Таблица 11. Результаты по ОДЭ на Fe-Cr/C катализаторе

Т, °С	X(C ₂ H ₆), %	X(CO ₂), %	Мол. содержание продуктов, %*				S, %	Баланс по углероду, %
			CO	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	C ₂ H ₄	
650	12	19	52	7	18	23	80	96
700	18	30	45	8	22	25	82	95
750	43	40	40	10	16	34	52	92

*без учета воды; $v(\text{C}_2\text{H}_6)=21$ мл/мин; $v(\text{CO}_2)=21$ мл/мин; кварцевый реактор ($\varnothing=55$ мм, $l=55$ см, $m(\text{кат})=1$ г)

Наряду с реакцией прямого дегидрирования этана в этилен за счет активации CO₂ катализатором протекает также реакция ОДЭ (43), в которой в качестве окислителя выступает CO₂:



Полученное соотношение водород/этилен выше единицы указывает на то, что часть этана подвергается глубокому дегидрированию по реакции (44) с образованием углеродистых графитоподобных и аморфных отложений.



А углерод, в свою очередь, взаимодействует с водой с получением синтез-газа (45) и диоксида углерода по реакции Будуара-Белла (36):



Расчет равновесных концентраций водорода по реакциям при температуре реакции 750°C подтверждает экспериментальный факт превышения более чем в 2 раза стехиометрического выхода водорода над количеством образовавшегося этилена. Высокое содержание монооксида углерода в продуктах объясняется увеличением его концентрации по реакциям (46), (47), (48).





Также стоит отметить, что в продуктах в значительных количествах обнаружен метан, который образуется по реакции Сабатье (49):



Данный факт установлен в ходе каталитических экспериментов по гидрированию CO_2 на FeCrO_x/C катализаторе при атмосферном давлении (табл. 12).

Таблица 12. Гидрирование CO_2 на FeCrO_x/C катализаторе

Т, °С	X(CO_2), %	S(CO), %	S(CH_4), %
500	30	94	6
600	54	43	57

$v(\text{H}_2)=20$ мл/мин; $v(\text{CO}_2)=20$ мл/мин; кварцевый реактор ($\text{Ø}=0,55$ мм, $l=55$ см, $m(\text{кат})=1$ г)

Как видно из представленных данных, уже при 600 °С при соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ селективность по метану составляет 57%. Таким образом, высокое содержание водорода в газовой смеси благоприятствует протеканию реакции Сабатье, что подтверждается данными таблицы 12.

Как отмечалось ранее, несмотря на более высокую начальную активность Fe-Cr каталитических систем на оксидных носителях, все указанные образцы необратимо дезактивировались в течение нескольких часов, а селективность по этилену не превышала 40 %, тогда как на Fe-Cr/C катализаторе удалось достичь 80 % селективности по олефину с возможностью *in situ* регенерации в потоке CO_2 . Данные по реактивации катализатора представлены на рис. 25. Сначала в течение 80 минут через активированный катализатор пропускали смесь $\text{C}_2\text{H}_6:\text{CO}_2=1:1$ при температуре 650 °С, затем в течение 10 минут подавали чистый CO_2 . Далее цикл повторяли.

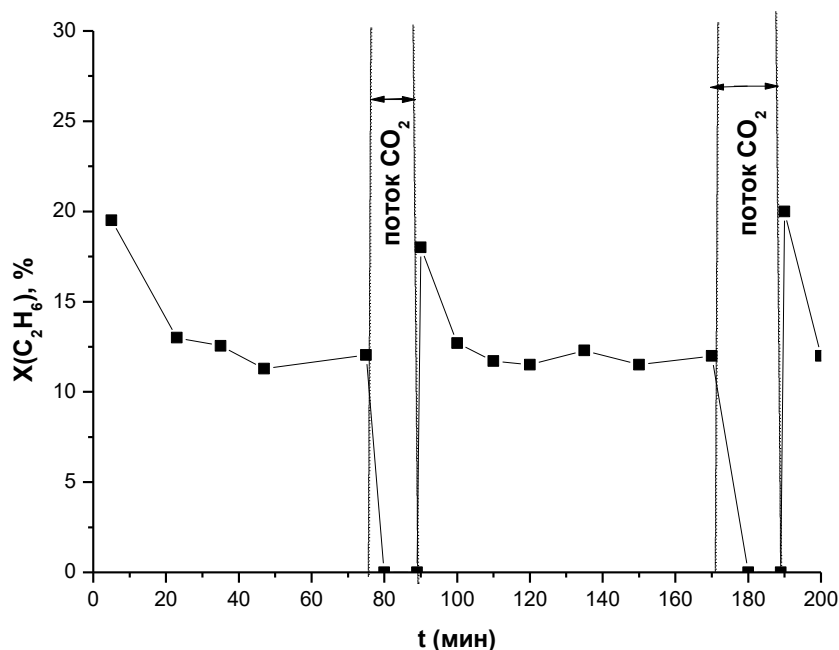


Рис. 24. Реактивация катализатора Fe-Cr/C в потоке CO₂. ($V_{\text{кат}}=1 \text{ см}^3$; $P=1 \text{ атм}$; $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$).

В начальный момент времени (рис. 24) конверсия этана максимальна и составляет 20 %, затем резко снижается до 12 %. Такой характер поведения каталитической системы в целом может быть связан с восстановлением Fe(+2,+3) до Fe(0) и быстрым зауглероживанием активных центров. При отключении подачи этана в реактор CO₂ реагирует с углеродом с образованием стехиометрического количества CO по реакции Будуара-Белла.

Таким образом, установлено, что при проведении ОДЭ диоксидом углерода на Fe-Cr/C катализаторе удастся не только достичь селективности по этилену до 80 %, но и реактивировать катализатор *in situ* в потоке CO₂ при температуре реакции. После реактивации катализатор показывает стабильные значения селективности и активности более одного часа. Выбрав наилучшую по соотношению конверсия/селективность/стабильность каталитическую систему для ОДЭ диоксидом углерода, целесообразно провести сравнение с процессом ОДЭ, где в качестве окислителя используется кислород.

3.2. ОДЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ O₂ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА MoVNbTeO КАТАЛИЗАТОРЕ

Как было отмечено в литературном обзоре, одним из наилучших катализаторов, показавших высокие значения конверсии и селективности, является смешанный оксид MoVTenbO. Ключевой проблемой при использовании данной высокоселективной и активной каталитической системы является её низкая термостабильность. В связи с этим целесообразно начать рассмотрение ОДЭ на MoVTenbO катализаторе с исследования стабильности работы каталитической системы. ОДЭ в этилен на данном катализаторе обычно проводят в температурном диапазоне 340–400°C при объемных скоростях потока 800 ч⁻¹ и загрузке катализатора равной 1 г в проточном режиме, при этом исходную газовую смесь разбавляют гелием.

3.2.1. ОДЭ в проточном режиме и физико-химическое исследование катализатора

Основные результаты по работе четырёхкомпонентного катализатора MoVTenbO_x, полученного методом гидротермального синтеза, в реакции ОДЭ в проточном режиме представлены в таблице 13. Кроме целевого продукта – этилена, установлены также продукты полного окисления этана – оксиды углерода и вода. В следовых количествах обнаружена уксусная кислота, при проведении реакции при 380°C её содержание составляло сотые доли процента.

Таблица 13. Окислительное дегидрирование этана на катализаторе MoVTeNbO, проточный режим.

Температура, °С	Конверсия (по мол. конц.), %	Селективность			Баланс по С, %
		C ₂ H ₄	CO ₂	CO	
340	5,5	98,0	2,0	0,0	91,5
360	19,6	92,6	2,5	5,0	89,0
380	33,5	87,9	3,3	8,9	98,7
400	37,3	85,1	3,4	11,4	97,5

Согласно экспериментальным данным таблицы 13 при ОДЭ на катализаторах MoVTeNbO достигается высокая селективность по этилену до 98% при 340°C. Конверсия возрастает на 30% при повышении температуры от 340 до 400°C, однако селективность по целевому продукту – этилену составляет всего 85%. Некоторое торможение роста конверсии при переходе от 380 к 400°C (рис. 25) связано с тем, что уже при 380°C расходуется около 95% кислорода, находящегося в смеси. При 400°C имеет место полное расходование исходного кислорода.

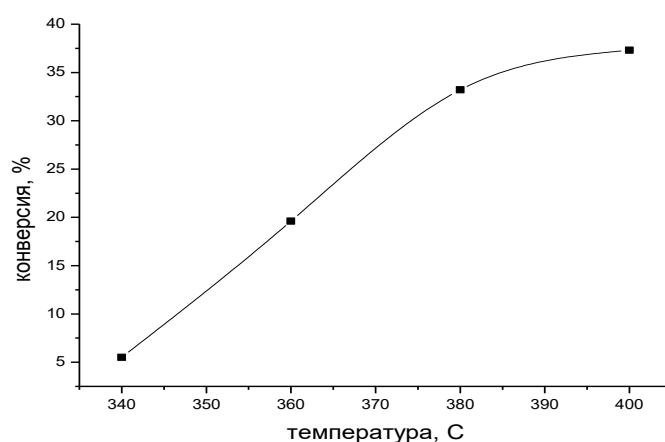


Рис. 25. Зависимость конверсии этана в кислород-этановой смеси от температуры на катализаторе MoVTeNbO в проточном режиме.

Следовательно, дальнейшее повышение температуры при использовании в качестве исходной смеси C₂H₆/O₂=3/1 не может приводить к росту конверсии, что

лимитировано количеством кислорода в исходном газовом потоке. Поэтому увеличение конверсии возможно при приготовлении газовых смесей с большим молярным содержанием кислорода, однако такие смеси взрывоопасны.

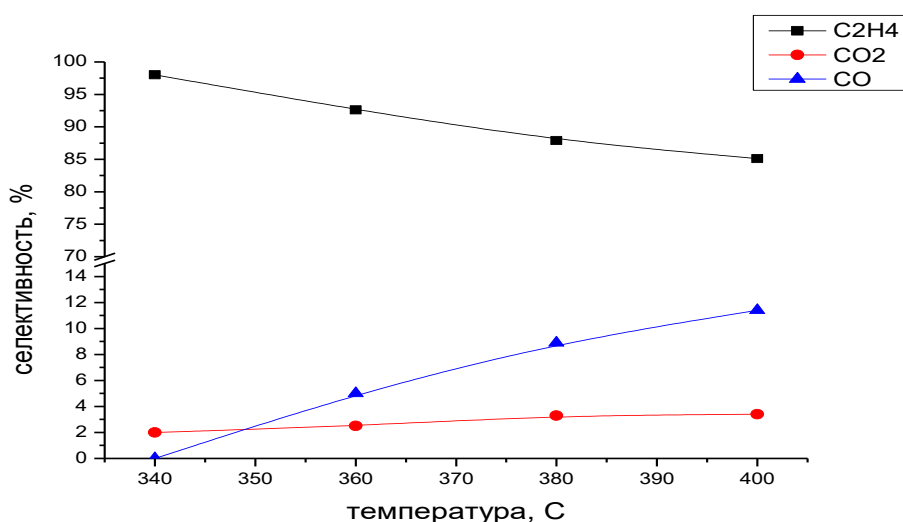


Рис. 26. Зависимость селективности по продуктам ОДЭ в кислород-этановой смеси от температуры на катализаторе MoVTеNbO в проточном режиме.

При рассмотрении зависимости селективности по продуктам (рис. 26) в реакции ОДЭ на катализаторе MoVTеNbO от температуры оказывается, что селективность по целевому продукту (этилену) снижается более чем на 10% при увеличении температуры до 400°C. Интересно отметить селективности по CO₂ и CO. Если для CO₂ она увеличивается чуть более чем в два раза, то для CO при 400°C селективность по сравнению с 360°C увеличивается в 4 раза. Таким образом, повышение температуры благоприятствует протеканию реакции полного окисления этана до оксидов углерода.

В работах других авторов (например, Лопес-Нието [130]) катализаторы MoVTеNbO, синтезированные по той же методике, обеспечивали конверсию этана 50–70% и селективность до 95% при 360–400°C в проточном режиме. При этом для каталитических испытаний использовались газовые смеси этана и кислорода, разбавленные гелием. Это объясняет то, что селективность по этилену в данных экспериментах достигала 95% во всем температурном интервале 340–380°C, в то время как для наших образцов в реакциях ОДЭ она снижалась до 87% при переходе

к 380°C. Однако благодаря тому, что мольное содержание этана и кислорода в смеси в наших экспериментах значительно больше, производительность по этилену в реакции ОДЭ при 380°C достигала значений выше ($403 \text{ г}_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ кг}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), чем в аналогичных работах других исследовательских групп.

Некоторого увеличения продуктивности процесса удаётся добиться при $T \leq 360^\circ\text{C}$ за счёт изменения времени контакта. Выход этилена при варьировании объёмной скорости представлен на рис. 27.

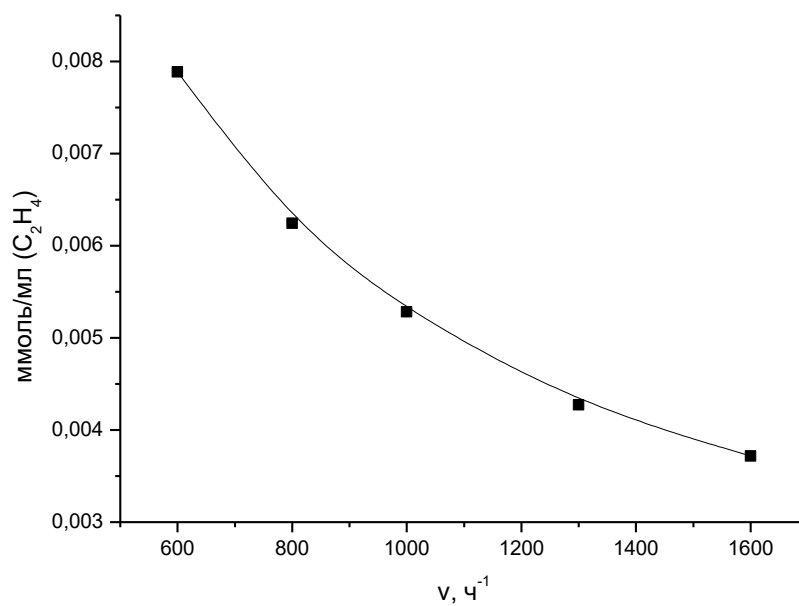
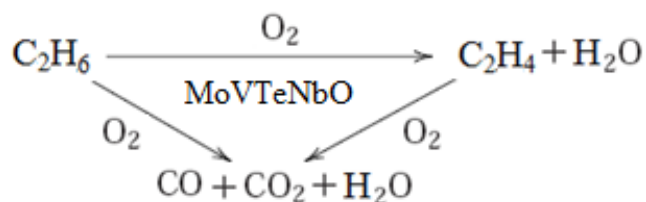


Рис. 27. Зависимость выхода этилена в реакции ОДЭ на катализаторе MoVTеNbO от скорости подачи газа в проточном режиме.

Увеличение глубины превращения при снижении скорости потока газовой смеси сопровождается изменениями селективности. Однако наблюдаемое снижение в результате увеличения времени контакта оказывается измеримым, но относительно небольшим (не более одного процента). Таким образом, снижение скорости потока газа может быть использовано для увеличения конверсии этана за один проход без большой потери селективности ОДЭ.

На основе полученных результатов можно составить схему превращений веществ в реакции ОДЭ:



Однако стоит отметить, что глубина окисления в направлении селективного и полного окисления этана зависит от состава катализатора. Была предпринята попытка проведения каталитических испытаний с использованием образцов, не содержащих теллура. Полученные данные по ОДЭ на катализаторе MoVNbO представлены в таблице 14 и на диаграмме 1. Также в данной таблице для сравнения приведены результаты каталитических экспериментов ОДЭ на катализаторе MoVTeNbO.

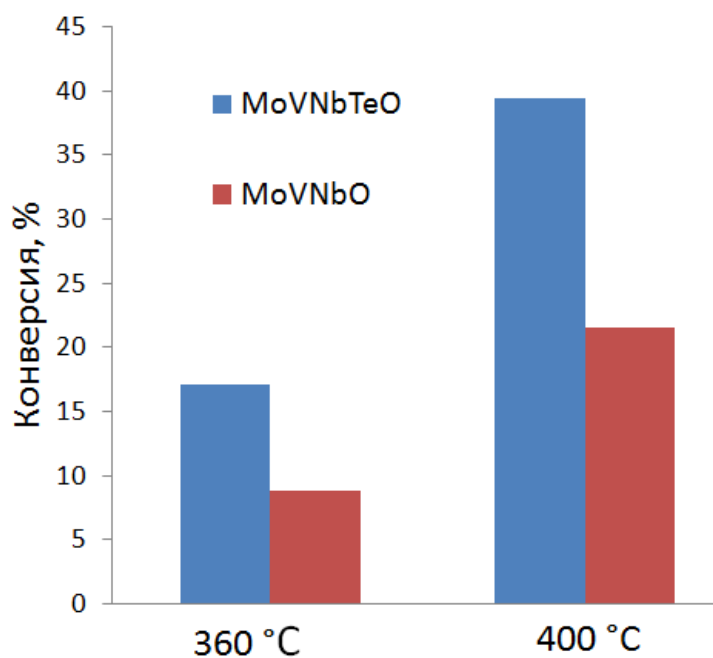


Диаграмма 1. Конверсии в реакции ОДЭ на катализаторах MoVTeNbO и MoVNbO.

Таблица 14. Сравнение характеристик катализаторов MoVTeNbO и MoVNbO.

Катализатор	Конверсия, %		Селективность, %					
	360 °С	400 °С	360 °С			400 °С		
			CO	C ₂ H ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₄	CO ₂
MoVTeNbO	17,0	39,3	2,1	95,9	2,0	5,9	89,7	4,4
MoVNbO	8,7	21,5	16,0	68,3	15,7	21,0	69,9	9,1

Оказалось, что образец, не содержащий в своём составе теллура и полученный в ходе гидротермального синтеза, показывает не только более низкие значения селективности по этилену, но и проявляет меньшую, почти в два раза, активность. Таким образом, было показано, что в реакции ОДЭ трёхкомпонентные оксиды MoVNbO не имеют никаких преимуществ перед четырёхкомпонентными катализаторами MoVTeNbO. Также, в ходе описанных выше экспериментов, была подтверждена ключевая роль теллура в формировании активной и селективной фазы в реакции ОДЭ, наличие которой было подтверждено исследованием образцов методами РФА и ИК-спектроскопии.

Рентгенограммы, полученные для четырёхкомпонентных и трёхкомпонентных (без теллура) катализаторов, представлены на рис. 28. При сопоставлении с рентгенограммами других авторов было установлено, что исследуемые катализаторы с теллуrom содержат фазы M1 и M2.

При сравнении рентгенограмм катализаторов MoVNbO и MoVTeNbO (рис. 28) отчётливо видно, что в катализаторах, не содержащих теллура, формируется другой состав фаз, причём орторомбической фазы, которая отвечает за селективное ОДЭ в этилен, становится меньше, что сказывается на активности данного образца в ходе каталитических экспериментов, описанных выше.

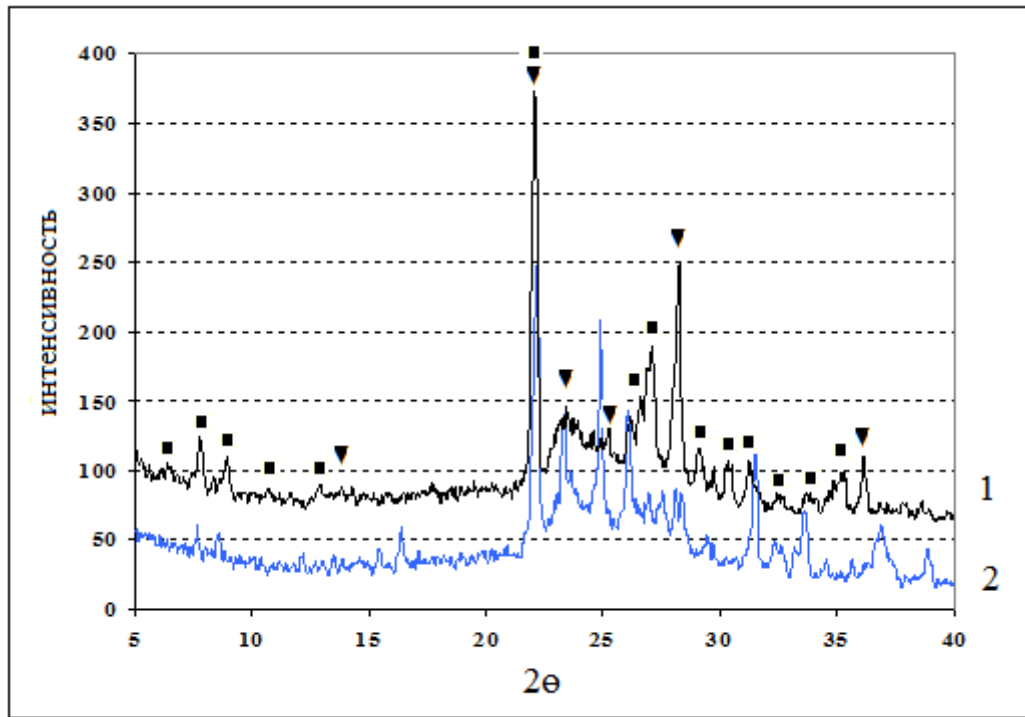


Рис. 28. Рентгенограммы исследуемых образцов: 1–MoVTeNbO; 2 – MoVNbO. ▼ – фаза M1, ■ – фаза M2.

Также был проведен анализ ИК-спектров катализатора MoVTeNbO (рис. 29). Для фазы M1 характерны сигналы: 905, 880, 775, 630 и 575 см^{-1} [140], что хорошо согласуется с данными, полученными в ходе рентгенофазового анализа. Однако присутствие фазы M2 по полученному ИК-спектру установить не удалось. В области 700–900 см^{-1} максимумы соответствуют антисимметричным мостиковым колебаниям групп Mo–O–Me (Me = Mo, Nb, Te), а пики при 587 и 451 см^{-1} , возможно, связаны с колебаниями групп V=O и V–O–Me.

Таким образом, полученные данные совпадают с описанными в литературе для катализаторов MoVTeNbO, что подтверждает образование активной и селективной фазы в реакции ОДЭ.

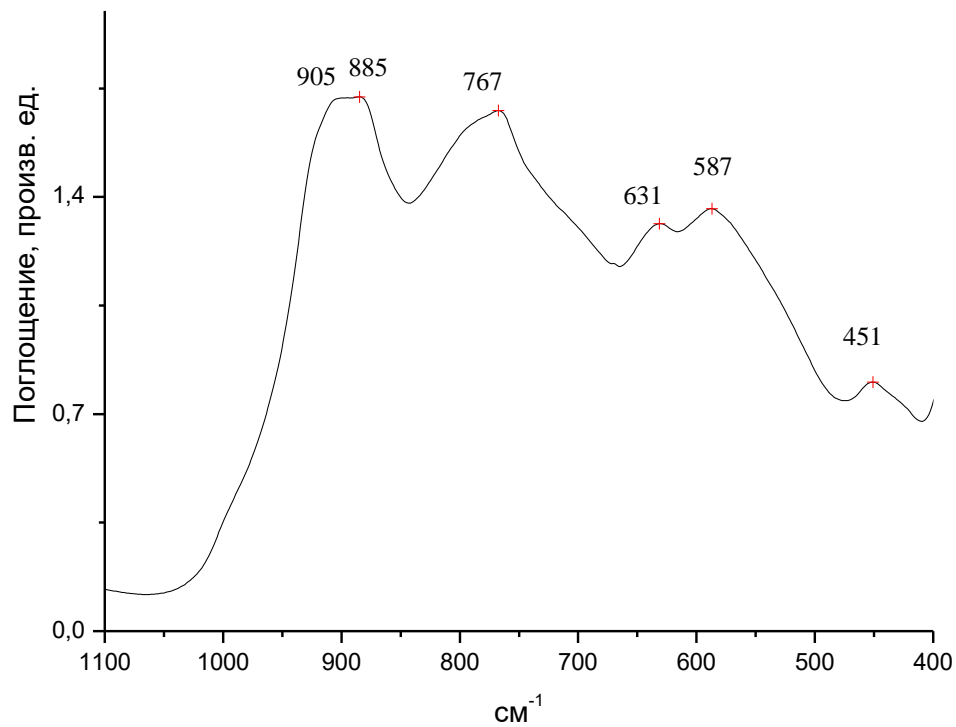


Рис. 29. ИК-спектр катализатора MoVTeNbO.

Для исследования стабильности работы катализатора MoVTeNbO был проведён ряд экспериментов. Катализаторы работали в течение нескольких часов при 360°C, затем температуру реакции поднимали до 400°C, выдерживали некоторое время и снова возвращались на 360°C (рис. 30).

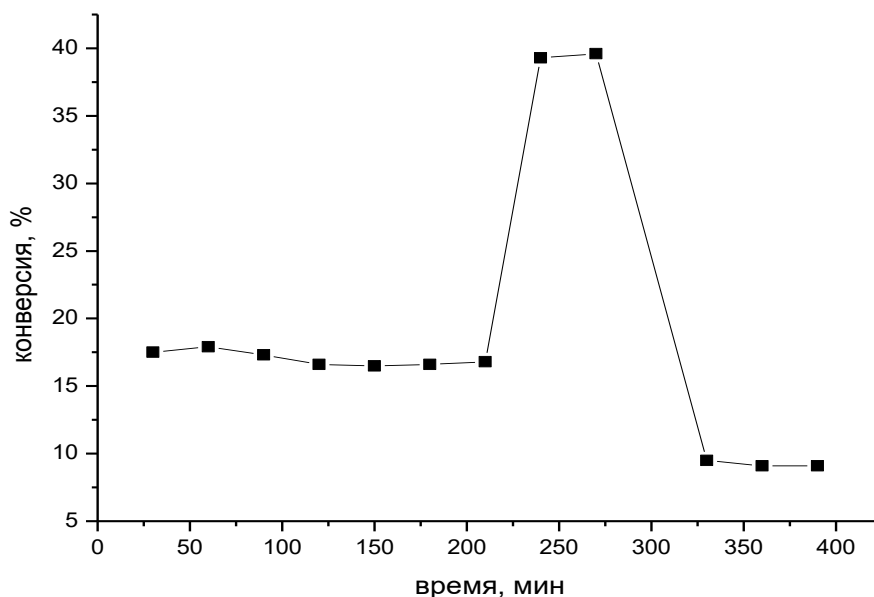


Рис. 30. Зависимость конверсии этана в реакции ОД в кислород-этановой смеси от времени на катализаторе MoVTeNbO в проточном режиме, до 220 мин $T = 360^{\circ}\text{C}$, с 220 до 280 мин – 400°C , с 330 до 400 мин – 360°C .

Было установлено, что уже при 360°C исследуемый катализатор медленно теряет свою активность. За несколько часов работы конверсия этана снизилась на 2%. После повышения температуры до 400°C конверсия увеличилась до 40%. Однако после того, как температуру реакции с 400°C понизили до 360°C , превращение этана снизилось в два раза по сравнению с исходным значением конверсии при данной температуре. По всей видимости, это связано с тем, что при 400°C происходят необратимые изменения в морфологии катализатора. Для образца MoVTeNbO эти изменения связаны с тем, что часть ионов теллура в ходе реакции ОДЭ восстанавливается до низших степеней окисления, сублимируется и выходит из состава катализатора, что сказывается на активности испытуемого образца. С этими же изменениями можно связать и данные по селективности (рис. 31).

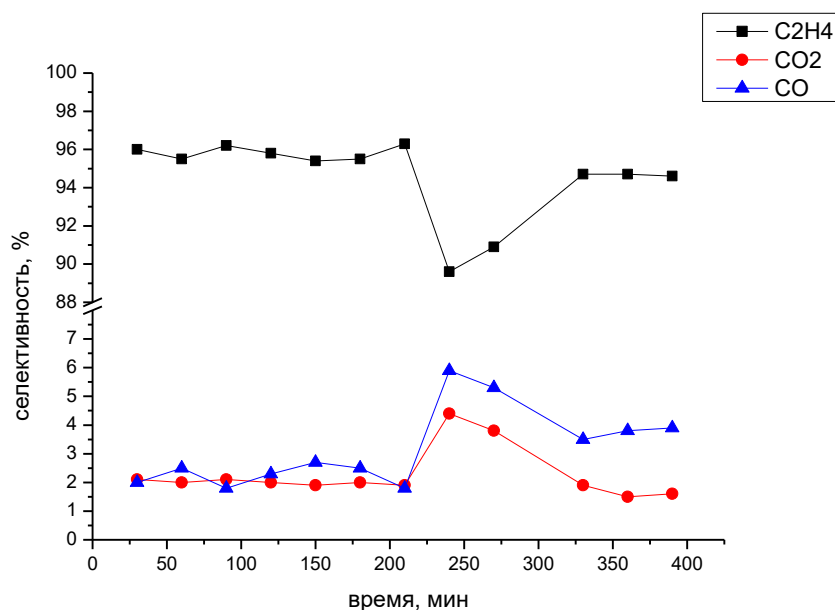


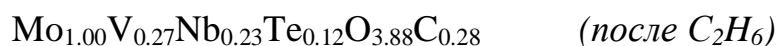
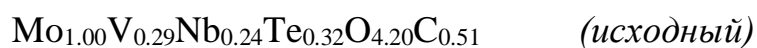
Рис. 31. Зависимость селективности по продуктам ОДЭ в кислород-этановой смеси от времени на катализаторе $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.37}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_x$, $m_{\text{кат}} = 2,0$ г, $V_{\text{кат}} = 1,4$ см³, $v_{\text{смеси}} = 60$ мл/мин. До 220 мин – $T = 360$ °С, с 220 до 280 мин – 400 °С, с 330 до 400 мин – 360 °С.

После цикла температур $360^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C} \rightarrow 360^\circ\text{C}$ наблюдается незначительное падение селективности по этилену, хотя конверсия упала почти в два раза. Возможно, что такая разница в конверсиях до и после 400°C связана не только с выходом из состава катализатора теллура, но и с другими структурными изменениями.

Гипотеза о влиянии восстановления теллура в твердой фазе катализатора на активность и селективность оксидного контакта в ОДЭ были подтверждены данными, полученными методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Для определения стабильности исследуемых катализаторов MoVTeNbO в условиях высокого вакуума образцы выдерживались в камере спектрометра в течение 12 часов. Никаких изменений в составе оксидных систем после такой выдержки по данным РФЭС отмечено не было. Методом РФЭС исследовались как исходные оксидные системы, так и образцы, подвергнутые предварительной обработке в потоке этана и смеси этана с кислородом (в соотношении 3:1) при

температуре 400°С в течение получаса. Как показано выше, при температуре 400°С кислород газовой фазы полностью расходуется, и в системе наблюдается недостаток окислителя. Соответственно, данные по образцу MoVTeNbO, обработанному чистым этаном, представляют собой предельный случай, в котором полностью отсутствует окислитель в газовой фазе. Концентрации элементов на поверхности рассчитаны на один атом молибдена:



Из брутто-формулы следует, что после обработки чистым этаном наблюдается сильное уменьшение содержания теллура на поверхности катализатора. При этом концентрации других металлов меняются незначительно. В образце, обработанном смесью $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$, наблюдается небольшое увеличение содержания теллура, которое, вероятно, связано с его перераспределением между поверхностью и объемной фазой. Эти изменения концентрации теллура иллюстрируются Te3d РФЭС спектрами на рис. 32.

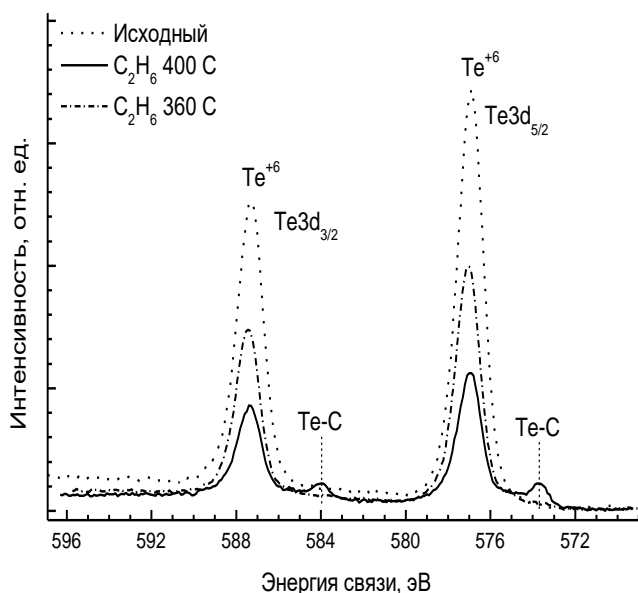


Рис. 32. РФЭС Te3d-электронов исследованных образцов.

В спектре Te3d-электронов образца после обработки чистым этаном, помимо заметного уменьшения интенсивности сигнала теллура в высшей степени

окисления Te^{+6} , наблюдается появление состояния с энергией связи компоненты $\text{Te}3d_{5/2}$ -электронов равной 573.8 эВ. Такая энергия связи несколько больше, чем для металлического теллура 573.1 эВ и характерна для теллуруорганических соединений, в которых теллур имеет степень окисления +2 [192, 193]. Кроме того, это могут быть поверхностные структуры теллура, которые не имеют прямой аналогии с объемными фазами.

Стоит отметить, что наблюдаемое в образце после реакции уменьшение концентрации теллура, может быть связано с присутствием на поверхности восстановленного металлического теллура, который сублимируется при откачке образца в камере спектрометра в условиях сверхвысокого вакуума. Спектры других металлов (V, Nb, Mo) практически не отличаются для всех исследованных образцов (рис. 33).

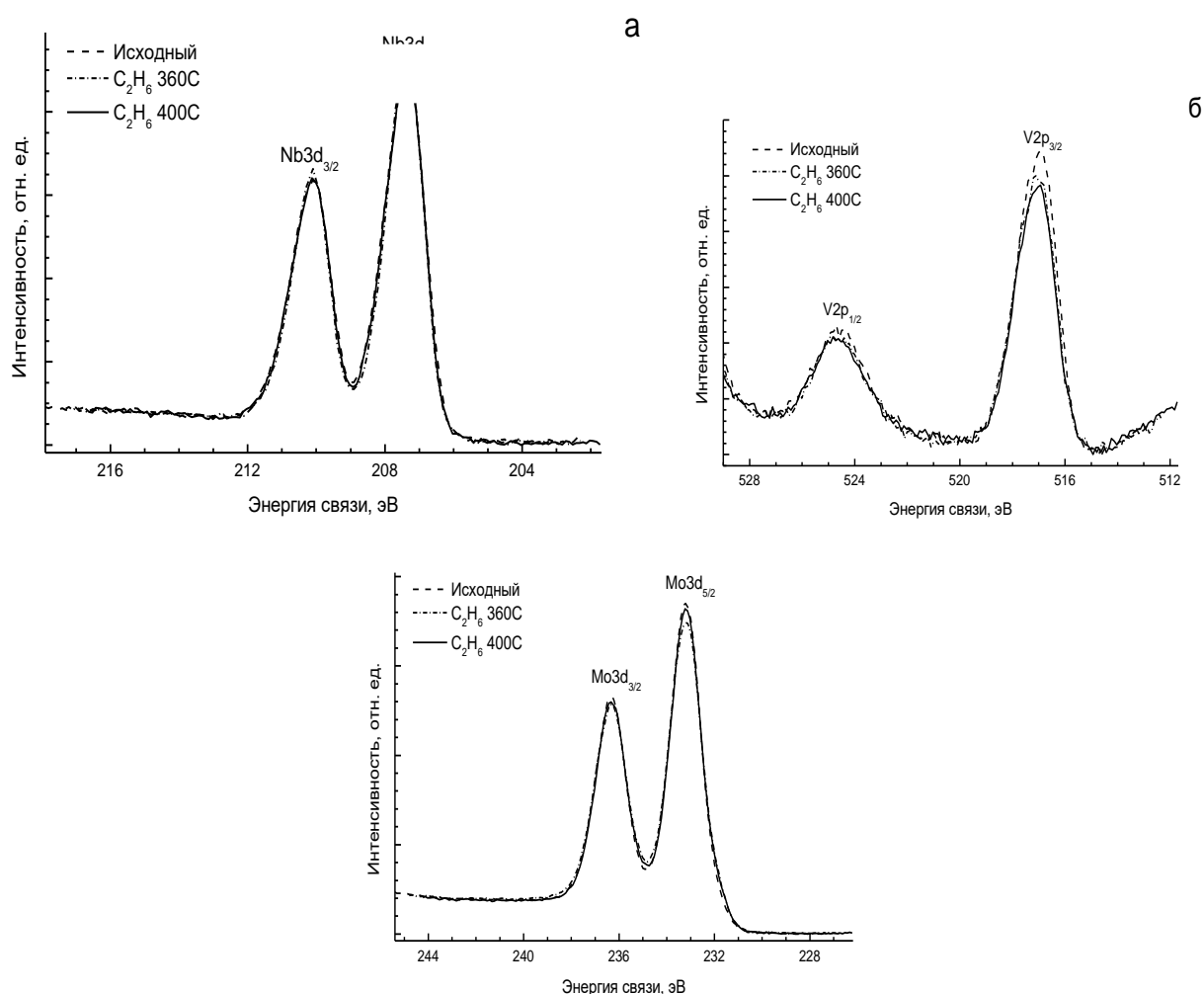


Рис. 33. РФЭС Nb3d- (а), V2p- (б) и Mo3d- (в) электронов исследованных образцов.

В таблице 15 приведены энергии связи линий элементов и соответствующее им химическое состояние. Стоит отметить, что на основании данных по мессбауэровской спектроскопии ионы Te^{+4} находятся в объёме катализатора, тогда как Te^{+6} – на поверхности.

Таблица 15. Энергии линий РФЭС спектров и соответствующие им химические состояния элементов.

РФЭС линия	Энергия связи, эВ	Химическое состояние
$\text{Mo}3d_{5/2}$	233.2	Mo^{+6}
$\text{Nb}3d_{5/2}$	207.4	Nb^{+5}
$\text{V}2p_{3/2}$	517.1	V^{+5}
$\text{Te}3d_{5/2}$	577.0	Te^{+4*}

* Данные по энергиям связи линии $\text{Te}3d_{5/2}$ -электронов для оксидов TeO_2 и TeO_3 в литературе достаточно противоречивы.

На рис. 34 представлены оже-спектры анализируемых образцов.

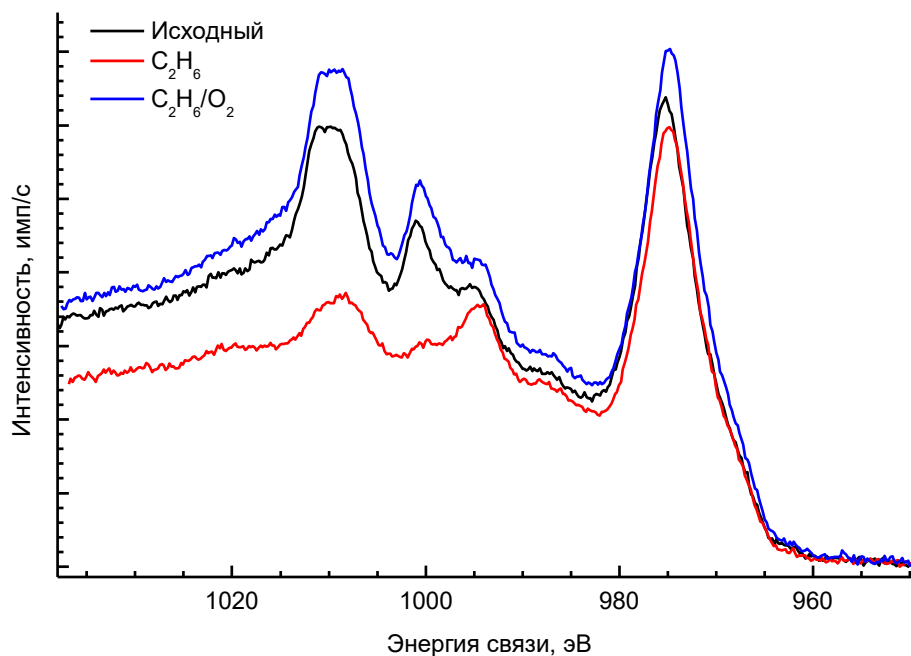


Рис. 34. TeMNN и OKLL оже-спектры исследованных образцов.

В интервале 960–980 эВ наблюдаемая структура обусловлена только оже-спектром кислорода, и она практически не изменяется от образца к образцу. А в

интервале 990–1020 эВ наблюдаемая структура обусловлена суммой оже-спектров кислорода и теллура. Причем в образце, обработанном этаном, теллура заметно меньше, чем в двух других образцах. Поэтому сумма оже-спектров для этого образца в интервале 990–1020 эВ больше соответствует оже-спектру кислорода (с небольшим вкладом от теллура). Для двух других образцов эта структура (сумма спектров) в большей степени определяется вкладом от оже-спектра теллура с небольшим вкладом от кислорода. По этой причине и видны различия в спектрах, однако расшифровать (разделить на компоненты и интерпретировать) эти спектры очень сложно.

Результаты СЭМ, также говорят об уменьшении содержания теллура в катализаторе. На рис. 35 и 36 представлены фотографии образцов до реакции и после (катализатор находился при 400°C в потоке этана в течение получаса).

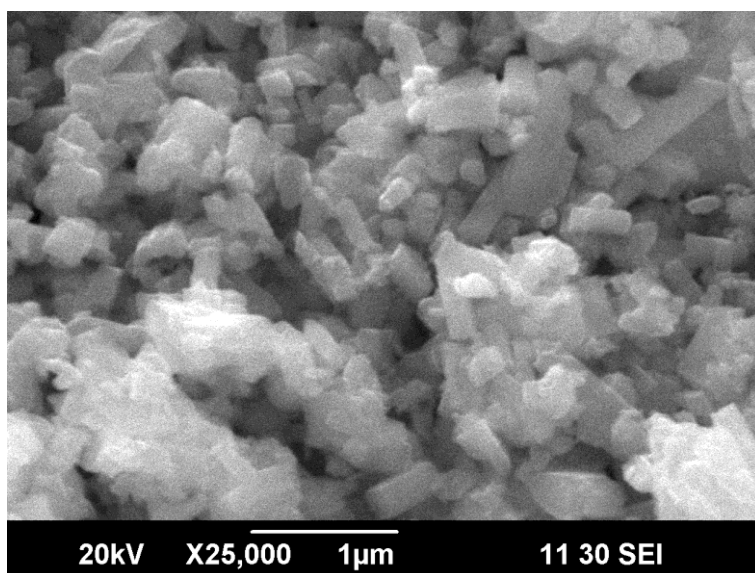


Рис. 35. Образец MoVTeNbO до реакции.

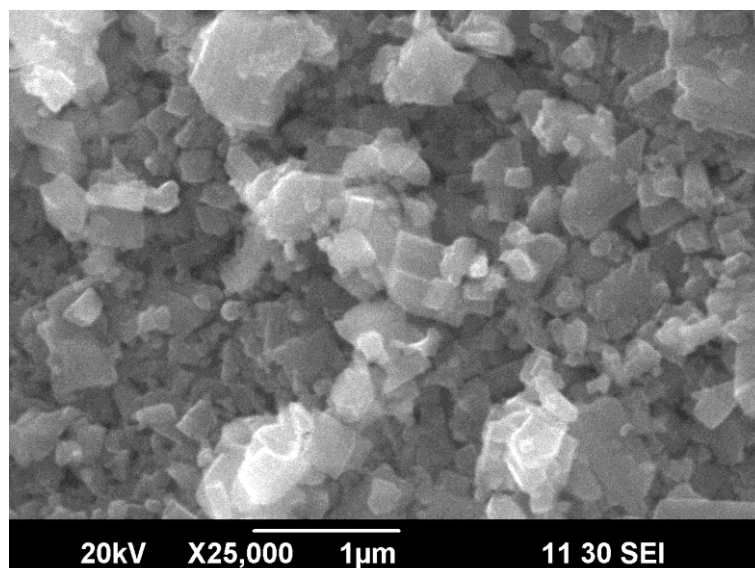


Рис. 36. Образец MoVTeNbO после реакции.

На данных фотографиях не наблюдается видимых структурных изменений, происходящих в ходе реакции с образцом, однако регистрируется изменения в процентном содержании элементов (табл. 16).

Таблица 16. Данные СЭМ.

Элемент	Массовая доля элемента до реакции, %	Массовая доля элемента после реакции, %
O	13,75	13,05
V	8,96	9,16
Nb	10,20	9,85
Mo	55,04	57,47
Te	12,06	10,46

Таким образом, в ходе физико-химического исследования катализатора было подтверждено, что каталитически активной фазой в реакции ОДЭ является фаза М1. Установлено, что в условиях реакции происходит изменение морфологии катализаторов ОДЭ. Уменьшение содержания теллура в катализаторе происходит в результате восстановления углеводородом из газовой фазы в реакционных условиях.

Недостатком данной системы является то, что часть теллура в процессе реакции уже при 360 °С выходит из состава катализатора, что способствует падению активности и селективности катализатора по целевому продукту.

Для того чтобы избежать работы со смесями $C_2H_6:O_2$, а также предотвратить длительную работу катализатора при недостатке окислителя, предложено использовать периодический режим с отдельной подачей реагентов.

3.2.2. ОДЭ в периодическом режиме

Каталитические эксперименты по ОДЭ в периодическом режиме проводились следующим образом. Реактор, загруженный катализатором $MoVTeNbO$, нагревали в потоке азота до необходимой температуры (360, 380 или 400°С). После этого осуществлялась отдельная подача газов:

воздух (3 мин) → азот (5 мин) → этан (t мин) → азот → новый цикл.

Отбор пробы проводился шприцом 0,5 мл (что вносило небольшую погрешность при анализе проб на кислород) в разные времена реакции этана. Полученные зависимости для CO_2 , CO и C_2H_6 (рис. 37) были проинтегрированы, и из этих данных было рассчитано количество активного кислорода при разных температурах.

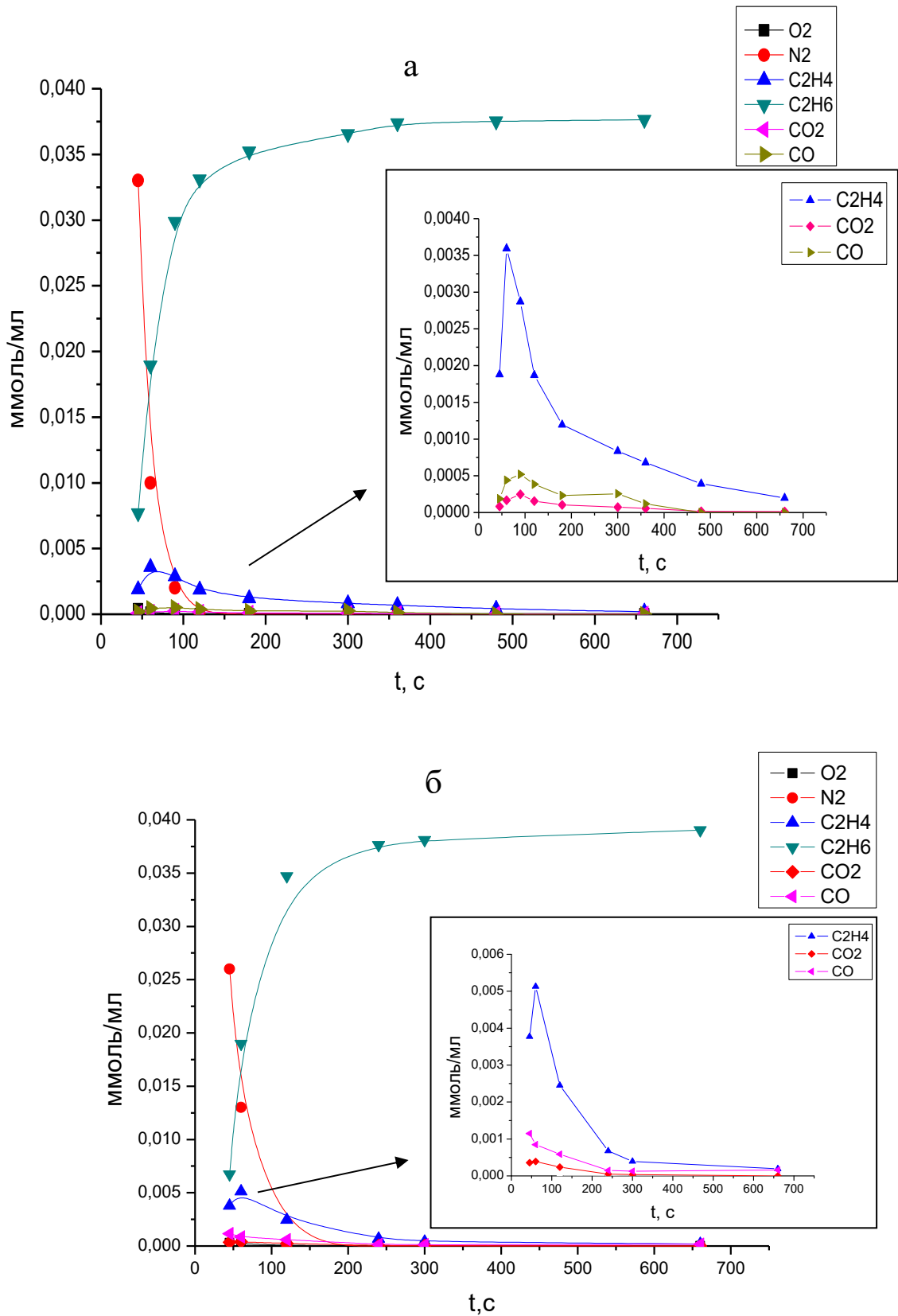


Рис. 37. Зависимость концентрации реагентов, продуктов реакции ОД и азота от времени реакции этана (t , с) в периодическом режиме при 380°C (а) и при 400°C (б) на катализаторе MoVTеNbO.

Установлено, что в реакции с повышением температуры растет количество активного кислорода. При 360, 380 и 400°C оно составляет 0.41, 0.94 и 1.19 ммоль, что соответствует 0.2, 0.5 и 0.6 ммоль/г (рис. 38). Таким образом, в реакции ОДЭ на смешанном оксидном катализаторе MoVNbTeO активным является лишь небольшое количество кислорода (порядка 1 % от общего количества кислорода), которое вовлекается в превращение этана в этилен.

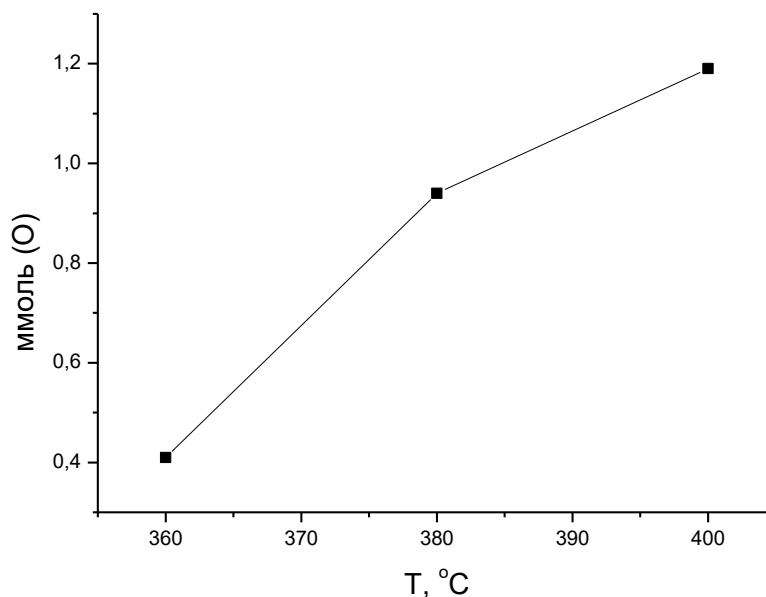


Рис. 38. Зависимость количества активного кислорода MoVNbTeO катализатора от температуры реакции ОДЭ.

Также было проведено сравнение конверсий этана, полученных в двух различных режимах (рис. 39) – в присутствии и отсутствии кислорода в газовой фазе:

- 1) Воздух (3 мин) → азот (5 мин) → этан (t мин) → азот → новый цикл.
- 2) Воздух (3 мин) → азот (5 мин) → смесь C₂H₆/O₂ (t мин) → азот → новый цикл.

Было установлено, что при использовании в реакции ОДЭ смеси этана с кислородом конверсия при больших временах реакции значительно выше по сравнению с вариантом, в котором в качестве исходного реагента использовался чистый этан. Однако в начальный момент реакции при температурах 360–400°C

скорость ОДЭ выше при подаче чистого реагента без окислителя, что, возможно, связано с большей концентрацией исходного углеводорода в газовой фазе.

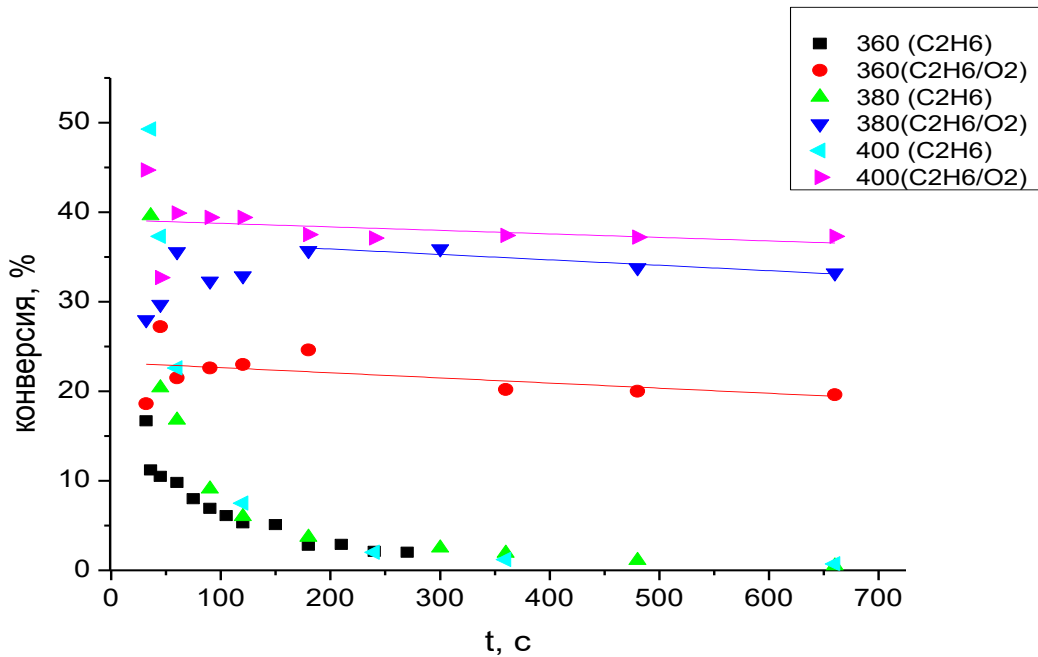


Рис. 39. Зависимость конверсии от времени реакции этана (t , сек) в периодическом режиме на катализаторе MoVTeNbO : воздух (3 мин) \rightarrow азот (5 мин) \rightarrow этан (t мин) \rightarrow азот; t – время реакции, с.

Следует отметить, что на протяжении всего времени реакции этана селективность по этилену остаётся практически постоянной (рис. 40). Однако эти значения селективности на 5-10% ниже полученных при использовании проточного режима.

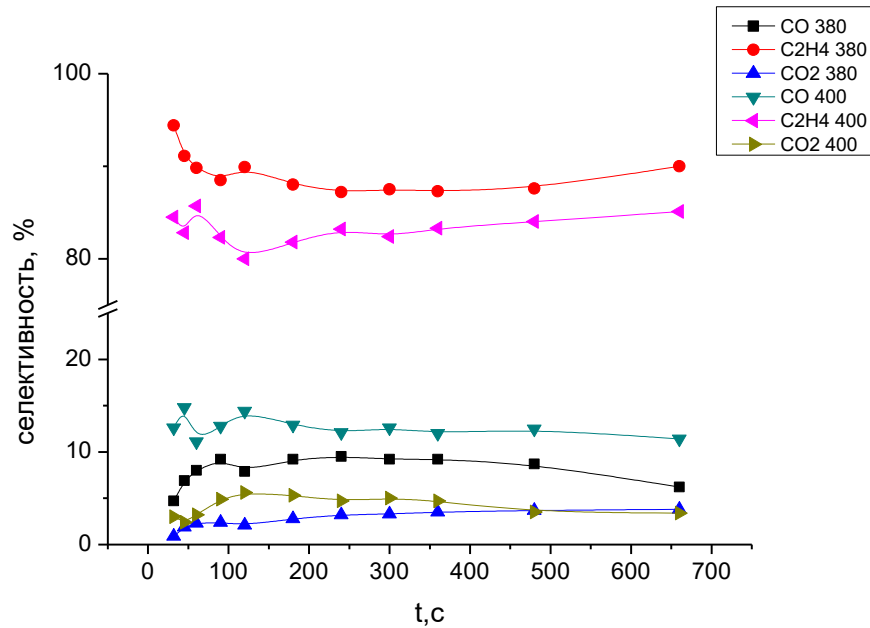


Рис. 40. Зависимость селективности продуктов ОДЭ от времени реакции этана (t , с) в периодическом режиме на катализаторе MoVTеNbO.

Таким образом, в ходе каталитических экспериментов в периодическом режиме была произведена оценка количества активного кислорода катализатора MoVTеNbO в реакции ОДЭ, и установлено, что его доля с повышением температуры растёт и при 400°C составляет порядка 1 мол. % от общего количества кислорода, содержащегося в катализаторе MoVTеNbO. Селективность по этилену в периодическом режиме ОДЭ практически не изменяется на протяжении всей реакции и достигает значений выше 80% при 360-400°C, что сопоставимо с селективностью, полученной при совместной подаче реагентов. Конверсия же этана в начальные времена реакции выше, что делает этот режим эффективным при малых временах цикла, предотвращающих также восстановление компонентов катализатора с необратимой дезактивацией субстратом.

Ещё одним способом избежать дезактивации MoVTеNbO_x катализатора является снижение температуры процесса ОДЭ за счет увеличения давления.

3.2.3. ОДЭ на MoVNbTeO катализаторе при повышенном давлении

В таблице 17 представлены результаты по ОДЭ при атмосферном и повышенном давлениях.

Таблица 17. Зависимость конверсии, селективности процесса окислительного дегидрирования этана от давления на MoVTeNbO_x катализаторе при температуре 280°C.

Давление, атм	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Селективность, %		Производительность по этилену, г/ч ⁻¹ кг _{кат}
			C ₂ H ₄	CO ₂ + CO	
1	1	2	100	0	12
20	6	9	97	3	40
40	7	10	95	5	75
60	9	14	95	5	172
80	11	17	92	8	214
90	13	21	90	10	252
100	15	24	88	12	288

(P = 1 атм, v=1600 ч⁻¹, C₂H₆:O₂=75:25; P=20–100 атм, C₂H₆:O₂:N₂=31:23:46, v=1000–2400 ч⁻¹).

Как видно из представленных данных, при 1 атм процесс инициируется при температуре 280°C, однако конверсия по этану в данном случае составляет порядка 1%. Как отмечалось ранее, при атмосферном давлении активность MoVTeNbO каталитических систем значительно возрастает при переходе к температурам 350–400°C с постепенным снижением селективности по этилену. Однако при высоких температурах практически полностью расходуется кислород. И как показано выше, недостаток окислителя в реакционной смеси приводит к необратимым изменениям катализатора, снижению активности и селективности. Повышение температуры реакции до 400°C способствует восстановлению теллура этаном до нульвалентного состояния с последующей его сублимацией и разрушением каталитически активной и селективной фазы. Использование повышенных давлений позволило

снизить температуру ОДЭ.

Уже при 20 атм удаётся увеличить конверсию этана до 6%. С повышением давления постепенно растёт конверсия этана, которая при 100 атм достигает 15%. Производительность по этилену с ростом давления также растёт и достигает значения 288 при 100 атм, которое превосходит значение производительности при атмосферном давлении и температуре 360°C (240 г/ч⁻¹ кг_{кат}). Кроме того, конверсия кислорода при 20 – 100 атм не превышает 25%, что положительно сказывается на стабильной работе катализатора в указанных условиях.

С увеличением парциального давления кислорода в объемной фазе повышается также поверхностная концентрация слабосвязанного активного кислорода. Таким образом, повышение давления приводит к ускорению реакции полного окисления этана и снижению селективности процесса по этилену.

В таблице 18 приведены результаты каталитических экспериментов для разных навесок катализатора. Ожидался рост выхода этилена при прочих равных условиях при увеличении навески катализатора. Однако, как следует из данных таблицы на фоне 3-кратного увеличения конверсии как этана, так и кислорода наблюдается падение селективности по этилену на 10% при этом увеличивается выход CO₂ – продукта полного окисления углеродсодержащих компонентов. И, как результат, производительность по этилену уменьшается почти в два раза с 254 до 136 г/ч⁻¹ кг_{кат}. Полагаем, что относительное количество хемосорбированных форм кислорода много выше по сравнению с решеточным.

Таблица 18. Зависимость производительности, конверсии и селективности от навески катализатора при температуре 280°C и давлении 60 атм.

Навеска катализатора, г	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Селективность, %		Производительность по этилену, г/ч ⁻¹ кг _{кат}
			C ₂ H ₄	CO ₂	
0,5	6	9	97	3	254
1	9	14	95	5	172
2	15	27	87	13	136

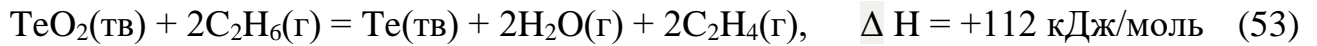
Данные по влиянию объёмной скорости подачи реагентов при постоянном давлении на выход продуктов парциального и полного окисления этана также подтверждают вывод о различии в количестве и формах активного кислорода в катализаторе MoVTеNbO (табл. 19). При низкой объёмной скорости (300 ч⁻¹) селективность по этилену уже при 240°C составляет 64% при значениях конверсии этана и кислорода 3 и 14%, соответственно. С ростом температуры селективность по этилену падает до 55%, а конверсия кислорода достигает 100%. Таким образом, при низких объёмных скоростях вклад хемосорбированных форм кислорода является определяющим, что приводит к низкой селективности по этилену. При увеличении объёмной скорости в 4 раза, доля хемосорбированного кислорода уменьшается, что приводит к росту селективности по этилену до 80% при 280°C, однако при этом падает конверсия с 18 до 9%.

Таблица 19. Зависимость конверсий и селективностей по продуктам от объёмной скорости потока при 60 атм на MoVTеNbO катализаторе

Объёмная скорость, ч ⁻¹	Температура, °C	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Селективность, %	
				C ₂ H ₄	CO ₂
300	240	3	14	64	31
	260	12	50	58	42
	280	18	100	55	45
1200	240	2	3	91	9
	260	6	9	87	13
	280	9	20	80	20

(P = 60 атм, C₂H₆:O₂:N₂=31:23:46, m (кат) = 2 г)

Как указано выше, основной причиной дезактивации MoVNbTeO_x катализатора является восстановление теллура Te⁺⁴ в Te⁰. Ряд топохимических реакций, протекающих в реакционных условиях (280 °C) представлен ниже:



Поскольку результирующая реакция восстановления теллура углеводородами осуществляется с увеличением объёма, следует ожидать смещение результирующей реакции (53) влево при увеличении общего давления в системе. Кроме того, ввиду эндотермичности реакции (50) снижение температуры способно предотвратить восстановление оксида теллура +4.

Однако стоит помнить, что окислительное дегидрирование этана – это экзотермический процесс. Как указано выше, при температурах 360 – 400°C в данном процессе конверсия по кислороду близка к 100%. При этом выделяется большое количество теплоты, которое может служить источником локальных перегревов катализатора и ускорения восстановления теллура по реакции (53) с последующей сублимацией.

На основании термодинамического анализа можно полагать, что снижение температуры реакции ОДЭ и повышение давления позволят избежать восстановления Te^{+4} и, тем самым, предотвратить разрушение сформированной активной фазы М1 катализатора MoVNbTeO_x .

На рисунке 41 приведены данные РФА исследованных исходного образца и катализаторов, экспонированных в течение 6 часов в реакции ОДЭ при давлении 100 атм и температурах 280°C и 400°C.

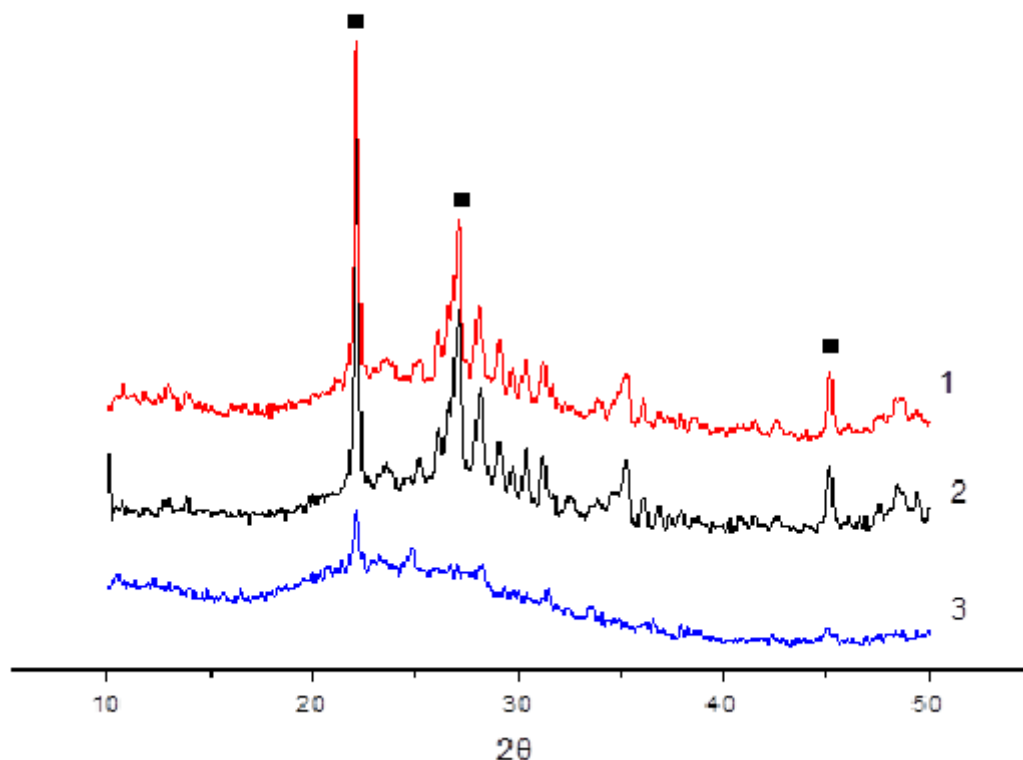


Рис. 41. Дифрактограмма катализатора MoVNbTeO (■ – фаза M1): 1 – образец до реакции и после реакции 2 - 280°C и 100 атм, 3 - 400°C и 100 атм ($C_2H_6/O_2=3/2$, $V=2400 \text{ ч}^{-1}$, 6 часов).

Обнаружено, что состав фаз образцов до и после реакции при температуре 280°C и давлении 100 атм практически идентичны, в то время как в катализаторе, протестированном при 400°C, замечено разрушение активной фазы M1, о чем свидетельствует значительное снижение интенсивности характерных рефлексов, при значениях 2θ равных 22.18, 27.18 и 45.18.

Таким образом, повышение общего давления процесса ОДЭ приводит к снижению температуры реакции и сохранению активности катализатора MoVNbTeO длительное время.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован высокоселективный Fe-Cr/C оксидный катализатор ОДЭ диоксидом углерода. Показано, что в отличие от всех прочих исследованных Fe-Cr нанесенных систем, катализатор Fe-Cr/C является высокоселективным по этилену ($S_{C_2H_4} > 80 \%$) и способен к регенерации посредством периодического пропускания CO_2 при температуре выше $650^\circ C$ по реакции Будуара-Белла.
2. Установлено, что благодаря сильным восстановительным свойствам углерод подложки облегчает фазовые переходы в активных железо-хромовых кластерах $Fe_2O_3 \leftrightarrow Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO \leftrightarrow Fe$, что подтверждается результатами ТПВ анализа совместно с магнитным методом и РФА.
3. Показано, что недостаток кислорода при ОДЭ на MoVNbTeO катализаторе приводит к необратимым изменениям катализатора, снижению активности и селективности. Повышение температуры реакции до $400^\circ C$ способствует восстановлению теллура этаном со степени окисления +4 до нульвалентного состояния с последующей его сублимацией и разрушением каталитически активной и селективной фазы M1.
4. Установлено, что периодический режим подачи реагентов в ОДЭ кислородом на MoVNbTeO катализаторе эффективен при малых временах цикла, предотвращающих также восстановление компонентов катализатора с необратимой дезактивацией субстратом.
5. Установлено, что реализация процесса ОДЭ кислородом при температурах ниже $300^\circ C$ и давлениях 1-100 атм обеспечивает неизменность активной фазы M1 катализатора MoVNbTeO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ausfelder F. Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes / F. Ausfelder, A. Bazzanella, H. VanBracki, R. Wilde, C. Beckmann, R. Mills, E. Rightor, C. Tam, N. Trudeau, P. Botschek. – Technology Roadmap. – 2013. – P. 1–60.
2. Ren T. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes / T. Ren, M. Patel, K. Blok // *Energy*. – 2006. – V. 31. – P. 425–451.
3. Cavani F. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? / F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola // *Catal. Today*. – 2007. – V. 127. – P. 113–131.
4. Булгатов А.Н. Низшие олефины этилен и пропилен – основа нефтехимии / А.Н. Булгатов // *Промышленное производство и использование эластомеров*. – 2011. – №3. – С. 3–7.
5. Cullis C.F. Studies of the partial oxidation of methane over heterogeneous catalysts / C.F. Cullis, D.E. Keene, D.L. Trimm. Studies of the partial oxidation of methane over heterogeneous catalysts // *J. Catal.* – 1970. – V. 19. – P. 378-385.
6. Khan M.M. A kinetic study of partial oxidation of methane with nitrous oxide on a molybdena-silica catalyst / M.M. Khan, G.A. Somorjai // *J. Catal.* – 1985. – V. 91. – P. 263-271.
7. Liu H.F. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica / H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P. 4117-4121.
8. Spencer N.D. Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen / N.D. Spencer // *J. Catal.* – 1988. – V. 109. – P. 187-197.
9. Mitchell H.L. Process for the conversion of relatively low molecular weight hydrocarbons, to higher molecular weight hydrocarbons, catalyst-reagents for such use in such process, and the regeneration thereof. / H.L. Mitchell, R.H. Waghorne. – USA Pat. № 4205194. – 1980.
10. Fang T. Interactions of methane with ThO₂SiO₂ surface at 1073 K / T. Fang, C. Yeh // *J. Catal.* – 1981. – V. 69. – P. 227-229.
11. Keller G.E. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts / G. E. Keller, M. M. Bhasin // *J. Catal.* – 1982. – V. 73. – P. 9-19.
12. Ito T. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide / T. Ito, J.H. Lunsford // *Nature*. 1985. V. 314. № 6013. P. 721-722.
13. Синев М.Ю. Механизм парциального окисления метана / М.Ю. Синев, В.Н. Корчак, О.В. Крылов // *Успехи химии*. – 1989. – Т. 58. – С. 38-57.
14. Синев М.Ю. Гетерогенные реакции свободных радикалов в процессах окисления / М.Ю. Синев, Л.Я. Марголис, В.Н. Корчак // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64. – С.373-389.
15. Sinev M.Yu. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects / M.Yu. Sinev // *J. Catal.* – 2003. – V. 216. – P. 468-476.

16. Sokolovskii V.D. Oxidative dehydrodimerization of methane / V.D. Sokolovskii, E.A. Mamedov // *Catal. Today*. – 1992. – V. 14. – P. 415-465.
17. Arndt S. Mn–Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? / S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker // *Appl. Catal. A. General*. – 2012. – V. 425-426. – P. 53-61.
18. Ломоносов В.И. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана / В.И. Ломоносов, М.Ю. Синев // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Т. 57. – С. 652-684.
19. Otsuka K. The catalysts active and selective in oxidative coupling of methane / K. Otsuka, K. Jinno, A. Morikawa // *Chem. Lett*. – 1985. – V. 14. – P. 499-500.
20. Lin C.H. Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide / C.H. Lin, K.D. Campbell, J.X. Wang, J.H. Lunsford // *J. Phys. Chem*. – 1986. – V. 90. – P. 534-537.
21. Gayko G. Interaction of Oxygen with Pure and SrO-Doped Nd₂O₃ Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane: Study of Work Function Changes / G. Gayko, D. Wolf, E. V. Kondratenko, M. Baerns // *J. Catal*. – 1998. – V. 178. – P. 441-449.
22. Jones C.A. Methane conversion / C. A. Jones, J.A. Sofranko. – US Patent No. 4499322. – 1985.
23. Jones C.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted MnSiO₂ / C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko // *J. Catal*. 1987. V. 103. № 2. P. 311-319.
24. Minachev Kh.M. Forming and redox properties of silica-supported Mn catalysts of oxidative coupling of methane / Kh.M. Minachev, N.Ya. Usachev, E.P. Belanova, G.A. Shirokova // *Catal.Today*. 1992. V. 13. № 4. P. 565-566.
25. Fang X.P. Oxidative coupling of methane to ethylene over W-Mn system catalyst / X.P. Fang, S.B. Li, J.Z. Lin, Y.L. Chu // *J. Mol. Catal. (China)*. – 1992. – V. 6. – P. 427-433.
26. Wang D.J. Oxidative Coupling of Methane over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts / D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford // *J. Catal*. – 1995. – V. 155. – P. 390-402.
27. Palermo A. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane / A. Palermo, J.P.H. Vazquez, A.F. Lee, M.S. Tikhov, R.M. Lambert // *J. Catal*. 177 (1998) 259-266.
28. Pak S. Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts / S. Pak, J.H. Lunsford // *Appl. Catal. A*. – 1998. – V. 168. – P. 131-137.
29. Driscoll D.J. Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide / D.J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang, J.H. Lunsford // *J. Amer. Chem. Soc*. – 1985. – V. 107. – P. 58-63.
30. Sinev M. Yu. Oxidative coupling of methane with participation of oxide catalyst lattice oxygen / M. Yu. Sinev, V. Yu. Bychkov, V.N. Korchak, O.V. Krylov // *Catal. Today*. 1990. V. 6. № 4. P. 543.
31. Sinev M. Oxygen pathways in oxidative coupling of methane and related processes. Case study: NaWMn/SiO₂ catalyst / M. Sinev, E. Ponomareva, I. Sinev, V.

- Lomonosov, Y. Gordienko, Z. Fattakhova, D. Shashkin // *Catal. Today.* – 2019. – V. 333. – P. 36-46.
32. Sofranko J.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons / J. A. Sofranko, J.J. Leonard, C.A. Jones // *J. Catal.* – 1987. – V. 103. – P. 302-310.
33. Sinev M.Yu. Kinetic modeling of heterogeneous-homogeneous radical processes of low paraffins partial oxidation / M.Yu. Sinev // *Catal. Today.* – 1995. – V. 24. – P. 389-393.
34. Sinev M.Yu. Kinetics of oxidative coupling of methane: Bridging the gap between comprehension and description / M.Yu. Sinev, Z.T. Fattakhova, V.I. Lomonosov, Yu.A. Gordienko // *Journal of Natural Gas Chemistry.* – 2009. – V. 18. P. 273-287.
35. Kolts J.H. Enhanced Ethylene and Ethane Production with Free-Radical Cracking Catalysts / J.H. Kolts, G.A. Delzer // *Science.* – 1986. – V. 232. – P. 744-746.
36. Wang F. Coking behavior of a submicron MFI catalyst during ethanol dehydration to ethylene in a pilot-scale fixed-bed reactor / F. Wang, M. Luo, W. D. Xiao, X. W. Cheng, Y. C. Long // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 393. – P. 161-170.
37. Bi J.D. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts / J.D. Bi, X.W. Guo, M. Liu, X.S. Wang // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149. – P. 143-147.
38. Nguyen T.M. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites: Study of the reaction network / T.M. Nguyen, R. Le Van Mao // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 58. – P. 119-129.
39. Golay S. In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over γ -alumina under dynamic conditions / S. Golay, R. Doepper, A. Renken // *Appl. Catal. A.* – 1998. – V. 172. – P. 97-106.
40. Haber J. Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene / J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, J. Połtowicz // *J. Catal.* – 2002. – V. 207. – P. 296-306.
41. Zaki T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts / T. Zaki // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – V. 284. – P. 606-613.
42. Chen G.W. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors / G.W. Chen, S.L. Li, F. J. Jiao, Q. Yuan // *Catal. Today.* – 2007. – V. 125. – P. 111-119.
43. Varisli D. Silicotungstic Acid Impregnated MCM-41-like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol / D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. P. 4071–4076.
44. Savage P.E. Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals / P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock // *AIChE Journal.* – 1995. – V. 41. – P. 1723-1778.
45. Богдан В.И. Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена сверхкритическим CO_2 / В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский // *Сверхкрит. флюиды. Теория и практика.* – 2006. – Т. 1. – С. 5-12.
46. Kikic I. Supercritical impregnation of polymers / I. Kikic, F. Vecchione // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2003. – V. 7. – P. 399–405.

47. Reverchon E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products / E. Reverchon // *J. Supercrit. Fluids.* – 1997. – V. 10. – P. 1–37.
48. Reverchon E. Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano- particles / E. Reverchon // *J. Supercrit. Fluids*. – 1999. – V. 15. – P. 1–21.
49. Subramaniam B. Enhancing the stability of porous catalysts with supercritical reaction media / B. Subramaniam // *Appl. Catal.* – 2001. – V. 212. – P. 199–213.
50. Subramaniam B. Environmentally benign multiphase catalysis with dense phase carbon dioxide / B. Subramaniam, C. J. Lyon, V. Arunajatesan // *Appl. Catal. B.* – 2002. – V. 37. – P. 279–292.
51. King J.W. Fundamentals and applications of supercritical fluid extraction in chromatographic science / J.W. King // *J. Chromatogr. Sci.* – 1989. – V. 27. – P. 355–364.
52. Savage P.E. Reactions at super-critical conditions: applications and fundamentals / P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock // *AIChE J.* – 1995. – V. 41. – P. 1723–1778.
53. Chauvet M. Extrusion assisted by supercritical CO₂: a review on its application to biopolymers / M. Chauvet, M. Sauceau, J. Fages // *J. Supercrit. Fluids.* – 2017. – V. 120. – P. 408–420.
54. Byrappa K. Hydrothermal technology for nanotechnology / K. Byrappa, T. Adschiri // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2007. – V. 53. – P. 117–166.
55. Piore I. Specifics of thermophysical properties and forced-convective heat transfer at critical and supercritical pressures / I. Piore, S. Mokry, S. Draper // *Rev. Chem. Eng.* – 2011. – V. 27. – P. 191–214.
56. Лунин В.В. Введение / В.В. Лунин // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* – 2006. – Т. 1, № 1. – С3–4.
57. Богдан В.И. Проведение гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации катализаторов / В.И. Богдан, В.Б. Казанский // *Катализ в промышленности.* – 2005. – №3. – С. 43–51.
58. Wandeler R. Supercritical fluids. Opportunities in heterogeneous catalysis / R. Wandeler, A. Baiker // *Cattech.* – 2000. – V. 4. – P. 128–143.
59. Bröll D. Chemistry in supercritical water / D. Bröll, C. Kaul, A. Kramer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 1999. – V. 38. – P. 2998–3014.
60. Dinjus E. Hot compressed water—a suitable and sustainable solvent and reaction medium? / E. Dinjus, A. Kruse // *Journal of Physics-Condensed Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 1161–S1169.
61. Kruse A. Hydrothermal gasification of biomass: consecutive reactions to long-living intermediates / A. Kruse, P. Bernolle, N. Dahmen, E. Dinjus, P. Maniam // *Energy & Env. Science.* – 2010. – V. 3. – P. 136–143.
62. Penninger J.M.L. Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water / J.M.L. Penninger, M. Rep // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2006. – V. 31. – P. 1597–1606.

63. Calvo L. Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub- and supercritical water / L. Calvo, D. Vallejo // *Ind. & Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 6503–6509.
64. Di Blasi C. Supercritical gasification of wastewater from updraft wood gasifiers / C. Di Blasi, C. Branca, A. Galgano, D. Meier, I. Brodzinski, O. Malmros // *Biomass and Bioenergy.* – 2007. – V. 31. – P. 802–811.
65. Correa C.R. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review / C. R. Correa, A. Kruse // *The Journal of Supercritical Fluids.* – 2018. – V. 133. – P.573-590.
66. Zhong B. Catalytic dehydrogenation of n-paraffin mixtures / B. Zhong, Y. Sun, W. Wei. – *Chin.Pat. № 98104545.6.* – 1998.
67. Wei W. Catalytic dehydrogenation of a mixture of C10–C14 n-paraffins to linear C10–C14 monolefins in a supercritical phase / W. Wei, Y. Sun, B. Zhong // *Chem.Commun.* – 1999. – V. 24. – P. 2499-2500.
68. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов: Нефтехим. синтез, перераб. нефти, угля и природ. газа. Справочник / Ю.М. Жоров. – М.: Химия. 1985. 459 с.
69. Aparicio-Mauricio G. A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation / G. Aparicio-Mauricio, R.S. Ruiz, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza // *Chem. Eng.J.* – 2017. – V. 321. – P. 584-599.
70. McDonald W.R. Oxidative dehydrogenation of alkanes / W.R. McDonald, M. Beach, A.D. McIntere. – *US Pat. No. 3119111.* – 1964.
71. Adams C.R. Oxidation of butylenes and propylene over bismuth molybdate / C.R. Adams, H.H. Voge, C.Z. Morgan, W.E. Armstrong // *J. Catal.* – 1964. – V. 3. – P. 379-386.
72. Yukelson I.I. Obtaining butadiene by oxidative dehydrogenation of n-butenes on a solid catalyst / I.I. Yukelson, E.A. Boguslavskii // *Petrochem. (Rus).* – 1964. – V.4. – P. 834-838.
73. Stepanov G.A. Oxidative dehydrogenation of n-butane to 1,3-butadiene in the presence of iodine and a hydrogen iodide acceptor. Effect of oxygen concentration / G.A. Stepanov, V.A. Kolobikhin, M.I. Myasoyedov, R.V. Chugunnikova // *Petrochem. (Rus).* – 1965. – V. 5. – P. 815-819.
74. Tsailingold A.L. Oxidative dehydrogenation products obtained from n-butenes over a bismuth-molybdenum catalyst / A.L. Tsailingold, F.S. Pilipenko, G.A. Stepanov, I.Ya. Tyuryayev // *Petrochem. (Rus).* – 1966. – V. 6. – P. 367-373.
75. Zimin R.A. Effect of oxygen on the oxidative dehydrogenation of butenes to butadiene over a bismuth-molybdenum catalyst / R.A. Zimin, S.Z. Roginskii, M.I. Yanovskii // *Petrochem. (Rus).* – 1966. – V. 6. – P. 374-379.
76. Grasselli R.K. Method for the production of certain aromatic and hetero-aromatic aldehydes / R.K. Grasselli. – *US Patent No. 3452032.* – 1969.
77. Burrington J.D. Aspects of selective oxidation and ammoxidation mechanisms over bismuth molybdate catalysts. 3. Substituent effects in the selective oxidation of allylbenzenes / J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli // *J. Org. Chem.* – 1981. – V. 46. – P. 1877-1882.

78. Grasselli R.K. Selective Oxidation and Ammoxidation of Propylene by Heterogeneous Catalysis / R. K.Grasselli, J. D.Burrington // *Adv. Catal.* – 1981. – V. 30. – P. 133-163.
79. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. – М.: Академкнига. – 2004. – 679 с.
80. Sun A. Role of carbon dioxide in the ethylbenzene dehydrogenation coupled with reverse water–gas shift / A. Sun, Z. Qin, S. Chen, J. Wang // *J. Mol. Catal. A.* – 2004. – V. 210. P. 189–195.
81. Lima C.L. Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-containing mesoporous carbons for styrene production / C.L. Lima, O.S. Campos, A.C. Oliveira, F.F. de Sousa, J.M. Filho, P.L. Neto, A.N. Correia, G.Q. Sabadia, I.M. Nogueira, G.S. Pinheiro, A.C. Oliveira // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 395. – P. 53–63.
82. Park M.-S. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst / M.-S.Park, V.P. Vislovskiy, J.-S. Chang, J.S. Yoo, Y.-G. Shul, S.-E. Park // *Catal. Today.* – 2003. – V. 87. – P. 205-212.
83. Oliveira J.F.S. Effect of CO₂ in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over Cr/ZrO₂ catalysts / J.F.S. Oliveira, D.P. Volanti, J.M.C. Bueno, A.P.Ferreira // *Appl. Catal. A.* – 2018. – V. 558. – P. 55-66.
84. Morales E. Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst / E. Morales, J.H. Lunsford // *J. Catal.* – 1989. – V. 118. – P. 255-265.
85. Ji L. Oxidative dehydrogenation of ethane over lithium-bismuth-calcium oxide catalysts / L. Ji, J. Liu, Ch. Liu, X. Chen // *Appl. Catal.* – 1994. – V. 114. – P. 207-214.
86. Burch R. Investigation of the partial oxidation of hydrocarbons on methane coupling catalysts / R. Burch, S.C. Tsang // *Appl. Catal.* 1990. – V. 65. – P. 259-280.
87. Roos J.A. An investigation of the comparative reactivities of ethane and ethylene in the presence of oxygen over Li/MgO and Ca/Sm₂O₃ catalysts in relation to the oxidative coupling of methane / J.A. Roos, S.J. Korf, R.H.J. Veehof, J.G. van Ommen, J.R.H Ross // *Catal. Today.* – 1989. V. 4. – P. 441-452.
88. Geerts J.W.M.H. The investigation of individual reaction steps in the oxidative coupling of methane over lithium doped magnesium oxide / J.W.M.H. Geerts, J.M.N. van Kasteren, K. van der Wiele // *Catal. Today.* – 1989. V. 4. – P. 453-461.
89. Conway S.J. The oxidative dehydrogenation of ethane over chlorine-promoted lithium-magnesium oxide catalysts / S.J. Conway, J.H. Lunsford // *J. Catal.* – 1991. V. 131. – P. 513-522.
90. Conway S.J. Selective oxidation of methane and ethane over Li⁺-MgO-Cl⁻ catalysts promoted with metal oxides / S.J. Conway, D.J. Wang, J. H. Lunsford // *Appl. Catal. A.* – 1991. – V. 79. – P. L1-L5.
91. Wang Z. A novel BaCl₂-TiO₂-SnO₂ catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane / Z. Wang, L. Chen, G. Zou, X. Luo, R. Gao, L. Chou, X. Wang // *Catal. Commun.* – 2012. – V. 25. – P. 45-49.
92. Schmidt L.D. Partial oxidation of CH₄ and C₂H₆ over noble metal coated monoliths / L.D. Schmidt, M. Huff // *Catal. Today.* – 1994. – V. 21. – P. 443-454.

93. Choudary V.R. Pulse microreactor studies on conversion of methane, ethane, and ethylene over rare earth oxides in the absence and presence of free oxygen / V.R. Choudary, V.H. Rane // *J. Catal.* – 1992. – V. 135. – P. 310-316.
94. Burch R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalysts / R. Burch, R. Swarnakar // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 70. – P. 129-148.
95. Thorsteinson E.M. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalyst containing mixed oxide of molybdenum and vanadium / E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai // *J. Catal.* – 1978. – V. 52. – P. 116–132.
96. Prior T. Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management / T. Prior, D. Giurco, G. Mudd, L. Mason, J. Behrisch // *Glob. Environ. Chang.* – 2012. – V. 22. – P. 577–587.
97. Liu Y. Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis. A new class of catalyst for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures / Y. Liu, P. Cong, R.D. Doolen, Sh. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zey, U. Dingerdissen // *Appl. Catal.* – 2003. – V. 254. – P. 59-66.
98. Heracleous E. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies / E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou // *J. Catal.* – 2005. – V. 231. – P. 159-171.
99. Heracleous E. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance / E. Heracleous, A. A. Lemonidou // *J. Catal.* – 2006. – V. 237. – P. 162-174.
100. Heracleous E. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling / E. Heracleous, A. A. Lemonidou // *J. Catal.* – 2006. – V. 237. – P. 175-189.
101. Solsona B. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO–CeO₂ mixed oxides catalysts / B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López-Nieto // *Catal. Today.* – 2012. – V.180. – P. 51-58.
102. Zhang Z. High-performance Ni-foam-structured Nb₂O₅–NiO nanocomposite catalyst for oxidative dehydrogenation of shale gas ethane to ethylene: Effects of Nb₂O₅ loading and calcination temperature / Z. Zhang, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2019. – V. 288. – P. 109609.
103. Lee M. Enhanced ethylene productivity by the promotion of lattice oxygen in NiNbO/Ce_xZr_{1-x}O₂ composite for oxidative dehydrogenation of ethane / M. Lee, Y.S. Yun, J. Sung, J. Lee, Y.J. Seo, I.K. Song, J. Yi // *Catal. Commun.* – 2017. – V. 95. – P. 58-62.
104. Sanchis R. NiO diluted in high surface area TiO₂ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane / R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M.D. Soriano, M.I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto // *Appl. Catal. A.* – 2017. – V. 536. – P. 18-26.

105. Li J. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mesoporous Ni-Based Catalysts / J. Li, R. Li, C. Wang, Ch. Huang, W. Weng, H. Wan // *Chinese J. Catal.* – 2009. – V. 30. – P. 714-716.
106. Smoláková L. Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane / L. Smoláková, Š. Botková, L. Čapek, P. Prieceľ, A. Soľtysek, M. Kout, L. Matějová // *Chinese J. Catal.* – 2013. – V. 34. – P. 1905-1913.
107. Park J.L. The effects of doping alumina with silica in alumina-supported NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane / J.L. Park, K.A. Canizales, M.D. Argyle, B.F. Woodfield, K.J. Stowers // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2020. – V. 293. – P. 109799.
108. Delgado D. Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane / D. Delgado, R. Sanchís, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona, J.M. López-Nieto // *Catal.Today.* – 2019. – V. 333. – P. 10-16.
109. Sinev M.Yu. Hydrogen formation during dehydrogenation of C₂–C₄ alkanes in the presence of oxygen: oxidative or non-oxidative? / M.Yu. Sinev, Z.T. Fattakhova, Yu. P. Tulenin, P. S. Stennikov, V. P. Vislovskii // *Catal. Today.* – 2003. – V. 81. – P. 107-116.
110. Vislovskiy V.P. On the role of heterogeneous and homogeneous processes in oxidative dehydrogenation of C₃-C₄ alkanes / V.P. Vislovskiy, T.E. Suleimanov, M.Yu. Sinev, Yu.P. Tulenin, L.Ya.Margolis, V. Cortés Corberán // *Catal.Today.* – 2000. – V. 61. – P. 287-293.
111. McCain J.H. Process for oxydehydrogenation of ethane to ethylene / J. H. McCain. – US Patent No. 4524236. – 1985.
112. Ushikubo T. Method for producing an unsaturated carboxylic acid / T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki. – US Patent No. 5380933. – 1995.
113. Cavani F. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins / F. Cavani, F. Trifiró // *Catal. Today.* – 1995. – V. 24. – P. 307-313.
114. Blasco T. Oxidative dyhydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts / T. Blasco, J.M. López Nieto // *Appl. Catal. A.* – 1997. – V. 157. – P. 117-142.
115. Lin M. Reaction pathways in the selective oxidation of propane over a mixed metal oxide catalyst / M. Lin, T. Desai, F. Kaiser, P. Klugherz // *Catal. Today.* – 2000. – V. 61. – P. 223-229.
116. Oshihara K. Hydrothermal synthesis of novel crystalline Mo–V–M–O (M = Al, Ga, Fe) mixed oxide in the presence of triethylammonium chloride and their catalytic performance for selective ethane oxidation / K. Oshihara, Y. Nakamura, M. Sakuma, W. Ueda // *Catal. Today.* – 2001. – V. 71. – P. 153-159.
117. Katou T. Structure dependency of Mo-V-O-based complex oxide catalysts in the oxidations of hydrocarbons / T. Katou, D. Vitry, W. Ueda // *Catal. Today.* – 2004. – V.91-92. – P. 237-240.
118. Botella P. Mo-V-Nb mixed oxides as catalysts in the selective oxidation of ethane / P. Botella, J.M. López-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, A. Martínez-Arias // *Catal. Today.* – 2003. – V. 78. – P. 507-512.

119. López-Nieto J.M. Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts / J.M. López-Nieto, P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz, M.I. Vázquez // *Catal. Today*. – 2004. – V.91-92. – P. 241-245.
120. Mendelovici L. Partial oxidation of ethane to ethylene and acetaldehyde over a supported molybdenum catalyst / L. Mendelovici, J.H. Lunsford // *J. Catal.* – 1985. – V. 94. – P. 37-50.
121. Martínez-Huerta M.V. Nature of the vanadia–ceria interface in V^{5+}/CeO_2 catalysts and its relevance for the solid-state reaction toward $CeVO_4$ and catalytic properties / M.V. Martínez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares // *J. Catal.* – 2004. – V. 225. – P. 240.
122. Martínez-Huerta M.V. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity / M.V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares // *Catal. Today*. – 2006. – V.118. – P. 279-287.
123. Heracleous E. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts / E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos // *J. Mol. Catal. A*. – 2005. – V. 232. – P. 29-39.
124. Čapek L. Oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium-based hexagonal mesoporous silica catalysts / L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smoláková, H. Sheng-Yang, P. Čičmanec // *Catal. Today*. – 2009. – V.141. – P. 282-287.
125. Sinev M.Yu. Regularities of redox reactions of catalysts of methane oxidative coupling. III: The mechanism of catalyst reoxidation / M.Yu. Sinev, V.Yu. Bychkov // *Kinet. Catal.* – 1993. – V. 34. – P. 309.
126. Beato P. Analysis of structural transformations during the synthesis of a MoVTeNb mixed oxide catalyst / P. Beato, A. Blume, F. Girgsdies, R.E. Jentoft, R. Schlögl, O. Timpe, A. Trunschke, G. Weinberg, Q. Basher, F.A. Hamid, S.B.A. Hamid, E. Omar, L.M. Salim // *Appl. Catal.* – 2006. – V. 307. – P. 137-147.
127. Ischenko E.V. Formation of active component of MoVTeNb oxide catalyst for selective oxidation and ammoxidation of propane and ethane / E.V. Ischenko, T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, V.M. Bondareva, Y.A. Chesalov, T.Yu. Kardash, L.M. Plyasova, L.S. Dovlitova, A.V. Ischenko // 10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”. – 2010. – P. 479-482.
128. Nguyen T.T. Optimizing the efficiency of MoVTeNbO catalysts for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene / T.T. Nguyen, M. Aouine, J.M.M. Millet // *Catal. Commun.* – 2012. – V. 21. – P. 22-26.
129. Solsona B. Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo–V–Nb–Te mixed-oxide catalysts / B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López-Nieto // *J. Catal.* – 2007. – V. 252. – P. 271-280.
130. Botella P. Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo–V–X (X = Nb, Sb, Te) mixed oxides / P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vázquez, L. Arrúa, J.M. López-Nieto // *Catal. Today*. – 2009. – V.142. – P. 272-277.
131. Popova G.Ya. The investigation of chemical and phase composition of solid precursor of MoVTeNb oxide catalyst and its transformation during the thermal

- treatment / G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, L.S. Dovlitova, G.A. Aleshina, Yu.A. Chesalov, A.V. Ishenko, E.V. Ishenko, L.M. Plyasova, V.V. Malakhov, M.I. Khramov // *Appl. Catal.* – 2009. – V. 353. – P. 249-257.
132. Yun Y.S. Promoting effect of cerium on MoVTeNb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene / Y.S. Yun, M. Lee, J. Sung, D. Yun, T. Y. Kim, H. Park, K. R. Lee, Ch.K. Song, Y. Kim, J. Lee, Y.-J. Seo, I.K. Song, J. Yi // *Appl. Catal. B.* – 2018. – V. 237. – P. 554–562.
133. Dang D. Catalytic performance of phase-pure M1 MoVNbTeO_x/CeO₂ composite for oxidative dehydrogenation of ethane / D. Dang, X. Chen, B. Yan, Y. Li, Y. Cheng // *J. Catal.* – 2018. – V. 365. P. 238–248.
134. Svintsitskiy D.A. NAP-XPS and in situ XRD study of the stability of Bi-modified MoVNbTeO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane / D.A. Svintsitskiy, T.Yu. Kardash, E.V. Lazareva, A.A. Saraev, E.A. Derevyannikova, M.Vorokhta, B. Šmíd, V.M. Bondareva // *Appl. Catal. A.* – 2019. – V. 579. – P. 141-150.
135. Ishchenko E.V. Effect of Bi on catalytic performance and stability of MoVTeNbO catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane / E.V. Ishchenko, R.V. Gulyaev, T.Yu. Kardasha, A.V. Ishchenko, E.Yu. Gerasimov, V.I. Sobolev, V.M. Bondareva // *Appl. Catal. A.* – 2017. V. 534. – P. 58–69.
136. Chen X. MnO_x promoted phase-pure M1 MoVNbTe oxide for ethane oxidative dehydrogenation / X. Chen, D. Dang, H. An, B. Chu, Y. Cheng // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* – 2019. – V. 95. – P. 103–111.
137. Murayama H. Structure characterization of orthorhombic phase in MoVTeNbO catalyst by powder X-ray diffraction and XANES / H. Murayama, D. Vitry, W. Ueda, G. Fuchs, M. Anne, J.L. Dubois // *Appl. Catal.* – 2007. – V. 318. – P. 137-142.
138. Ishikawa S. Heptagonal channel micropore of orthorhombic Mo₃VO_x as catalysis field for the selective oxidation of ethane / S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda // *Appl. Catal. A.* – 2014. – V.474. – P. 10-17.
139. Kardash T.Yu. M₅O₁₄-like V–Mo–Nb oxide catalysts: structure and catalytic performance / T.Yu. Kardash, L.M. Plyasova, V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, L.S. Dovlitova, A.I. Ischenko, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin // *Appl. Catal.* – 2010. – V. 375. – P. 26-36.
140. Botella P. Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts / P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López-Nieto, M.I. Vázquez, J. González-Calbet // *J. Catal.* 2004. – V. 225. – P. 428-438.
141. Deniau B. Preparation of single M1 phase MoVTe(Sb)NbO catalyst: study of the Effect of M2 phase dissolution on the structure and catalytic properties / B. Deniau, G. Bergeret, B. Jouguet, J.L. Dubois, J.M.M. Millet // *Top Catal.* – 2008. – V. 50. – P. 33-42.
142. Sadovskaya E. Mo-V-Te-Nb oxide catalysts: reactivity of different oxygen species in partial and deep oxidation / E. Sadovskaya, V. Goncharov, G. Popova, E. Ishchenko, D. Frolov, A. Fedorova, T. Andrushkevich // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* – 2014. – V. 392. – P. 61-66.

143. Busca G. Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation / G. Busca // *Catal. Today.* – 1996. – V. 27. – P. 457-496.
144. Botella P. The preparation, characterization, and catalytic behavior of MoVTeNbO catalysts prepared by hydrothermal synthesis / P. Botella, J.M. López-Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez // *J. Catal.* – 2002. – V. 209. – P. 445-455.
145. Tokunaga O. Reduction of carbon dioxide with methane over Ni-catalyst / O. Tokunaga, S. Ogasawara // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1989. – V. 39. – P. 69–74.
146. Chun J.W. Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide / J.W. Chun, R.G. Anthony // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – P. 788–795.
147. Sodesawa T. Catalytic reaction of methane with carbon dioxide / T. Sodesawa, A. Dobashi, F. Nozaki // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1979. – V. 12. – P. 107–111.
148. Fan M. Application of green chemistry in energy production / M. Fan, J. Wang, R. Ettema, M.A. Northam, A.C. Hansen, M.D. Argyle, Y. Shen, M. Radosz // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 3743–3743.
149. Shi X. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with Carbon dioxide over Cr–Ce/SBA-15 Catalysts / X. Shi, S. Ji, K. Wang // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 125. – P. 331 – 339.
150. Liu L. A comparative study on catalytic performances of chromium incorporated and supported mesoporous MSU-x catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with carbon dioxide / L. Liu, H. Li, Y. Zhang // *Catal. Today.* – 2006. – V. 115. – P. 235 – 241.
151. Deng S. Activity and characterization of modified Cr₂O₃/ZrO₂ nano-composite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ / S. Deng, H. Li, S. Li, Y. Zhang // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 268. – P. 169–175.
152. Talati A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide over Cr/TiO₂–ZrO₂ nanocatalyst: Effect of active phase and support composition on catalytic properties and performance / A. Talati, M. Haghghi, F. Rahmani // *Advanced Powder Technology.* – 2016. – V. 27. – P. 1195-1206.
153. Wang S. Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts / S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, K. Suzuki // *Appl. Catal. A.* – 2000. – V. 196. – P. 1–8.
154. Rahmani F. Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane / F. Rahmani, M. Haghghi, B. Mohammadkhani // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2017. – V. 242. – P. 34-49.
155. Bugrova T.A. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over CrO_x catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂ / T.A. Bugrova, V.V. Dutov, V.A. Svetlichnyi, V. Cortés Corberán, G.V. Mamontov // *Catal.Today.* – 2019. – V. 333. – P. 71-80.
156. Lugo H.J. The dehydrogenation of ethane over chromium catalysts / H.J. Lugo, J.H. Lunsford // *J. Catal.* – 1985. – V. 91. – P. 155.

157. Mentasty L.R. Chromium Oxide Supported on Different Al₂O₃ Supports: Catalytic Propane Dehydrogenation / L.R. Mentasty, O.F. Gorris, L.E. Cadus // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1999. – V.38. – P.396–404.
158. Xu L. Regeneration behaviors of Fe/Si-2 and Fe–Mn/Si-2 catalysts for C₂H₆ dehydrogenation with CO₂ to C₂H₄ / L. Xu, J. Liu, H. Yang, Y. Xu, Q. Wang, L. Lin // *Catal. Lett.* – 1999. – V. 62. – P. 185–189.
159. Cheng Ya. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Cr supported on submicron ZSM-5 zeolite / Ya. Cheng, F. Zhang, Y. Zhang, Ch. Miao, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2015. – V. 36. – P. 1242–1248.
160. Takahara I. Promoting effects of CO₂ on dehydrogenation of propane over a SiO₂-supported Cr₂O₃ catalyst / I. Takahara, M. Saito // *Chem.Lett.* – 1996. – V. 11. – P. 973.
161. Rahmani F. The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene / F. Rahmani // *J. Ind. and Eng. Chem.* – 2015. – V. 31. – P. 142–155.
162. Asghari S. Plasma-enhanced dispersion of Cr₂O₃ over ceria-doped MCM-41 nanostructured catalyst used in CO₂ oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene / S. Asghari, M. Haghghi, P. Taghavinezhad // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – V. 279. – P. 165–177.
163. Hong Y. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide to ethylene over Cr-loaded active carbon catalyst / Y. Hong, L. Liwu, W. Qingxia, X. Longya, X. Sujuan, L. Shenglin // *Studies in surface science and catalysis*. – 2001. – V. 136. – P. 87-92.
164. Nakagawa K. Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide / K. Nakagawa, M. Okamura, N. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi // *Chem. Commun.* . – 1998. – V. 9. – P. 1025–1026.
165. Caeiro G. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts / G. Caeiro, R.H. Carvalho, X. Wang, M.A.N.D.A. Lamos, F. Lamos, M. Guisnet, F.R. Ribeiro // *J. Mol. Catal. A*. – 2006. – V. 255. – P. 131–158.
166. Heensoth J. Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by solid-state reaction of zinc metal with Brønsted acid sites of the zeolite / J. Heensoth, E. Tegeler, F. Roessner, A. Hagen // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2001. – V. 46. – P. 185–190.
167. Smieskova A. Aromatization of light alkanes over ZSM-5 catalysts: Influence of the particle properties of the zeolite / A. Smieskova, E. Kojasova, P. Hudec, L. Sabo // *Appl. Catal. A*. – 2004. – V. 268. – P. 235–240.
168. Shen Z. Dehydrogenation of ethane to ethylene over a highly efficient Ga₂O₃/HZSM-5 catalyst in the presence of CO₂ / Z. Shen, J. Liu, H. Xu, Y. Yue // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – V. 356. – p. 148–153.
169. Tóth A. Reactions of ethane with CO₂ over supported Au / A. Tóth, Gyula Halasi, Frigyes Solymosi // *J. Catal.* – 2015. – V. 330. – P. 1–5.
170. Nakagawa K. Role of Carbon Dioxide in the Dehydrogenation of Ethane over Gallium-Loaded Catalysts / K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, T. Suzuki // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 87–93.

171. Koirala R. Silica is preferred over various single and mixed oxides as support for CO₂-assisted cobalt-catalyzed oxidative dehydrogenation of ethane / R. Koirala, R. Buechel, S. E. Pratsinis, A. Baiker // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2016. – V. 527. – P. 96–108.
172. Schuurman Y. Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals / Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, G.A. Martin // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1997. – V. 163. – P. 227–235.
173. Mitran G. Oxidative dehydrogenation of propane over cobalt-containing mixed oxides obtained from LDH precursors / G. Mitran, T. Cacciaguerra, S. Lorient, D. Tichit, I.-C. Marcu // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2012. – V. 417–418. – P. 153–162.
174. Cortés Corberán V. Oxidative dehydrogenation of isobutane over Co-MCM-41 catalysts / V. Cortés Corberán, M.J. Jia, J. El-Haskouri, R.X. Valenzuela, D. Beltrán-Porter, P. Amorós // *Catal. Today.* – 2004. – V. 91–92. – P. 127–130.
175. Zhang X. Oxidative dehydrogenation of ethane over Co–BaCO₃ catalysts using CO₂ as oxidant: effects of Co promoter / X. Zhang, Q. Ye, B. Xu, D. He // *Catal. Lett.* – 2007. – V. 117. – P. 140–145.
176. Baidya T. Selective conversion of ethane to ethene via oxidative dehydrogenation over Ca-doped ThO₂ using CO₂ as Oxidant / T. Baidya, N. Vegten, A. Baiker // *Top. Catal.* – 2011. – V. 54. – P. 881–887.
177. Baidya T. Oxidative coupling of methane over Ca- and alkali metal-doped ThO₂ / T. Baidya, N. Vegten, Y. Jiang, F. Krumeich, A. Baiker // *Appl. Catal.: A Gen.* – 2011. – V. 391. – P. 205–214.
178. Kondratenko E.V. Catalytic abatement of nitrous oxide coupled with selective production of hydrogen and ethylene / E.V. Kondratenko, O. Ovsitser // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 3227–3229.
179. Woods M.P. Oxygen and nitrous oxide as oxidants: implications for ethane oxidative dehydrogenation over silicatania-supported molybdenum / M.P. Woods, B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. V. 113. – P. 10112–10119.
180. Kondratenko V.A. Catalytic abatement of nitrous oxide coupled with functionalization of C1–C3 alkanes / V.A. Kondratenko, T. Hahn, E.V. Kondratenko // *ChemCatChem.* – 2012. – V. 4. – P. 408–414.
181. Zhou Y. Improving the selectivity of Ni-Al mixed oxides with isolated oxygen species for oxidative dehydrogenation of ethane with nitrous oxide / Y. Zhou, J. Lin, L. Li, M. Tian, X. Li, X. Pan, Y. Chen, X. Wang // *J. Catal.* – 2019. – V. 377. – P. 438–448.
182. Ovsitser O. Similarity and differences in the oxidative dehydrogenation of C₂–C₄ alkanes over nano-sized VO_x species using N₂O and O₂ / O. Ovsitser, E.V. Kondratenko // *Catal. Today.* – 2009. – V. 142. – P. 138–142.
183. Rozanska X. Oxidative dehydrogenation of propane: differences between N₂O and O₂ in the reoxidation of reduced vanadia sites and consequences for selectivity / X. Rozanska, E.V. Kondratenko, J. Sauer // *J. Catal.* 2008. – V. 256. – P. 84–94.
184. Kucherov A.V. Alkane oxidation and N₂O decomposition on Cu(II) and Cr(V) cationic sites in HZSM-5: Influence of binding and poisoning effect of sulfate ions /

- A.V. Kucherov, T.N. Kucherova, A.A. Slinkin // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1994. – V.84. – P. 1541–1546.
185. Panov G.I. Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites in N₂O Decomposition: The Role of Iron / G.I. Panov, V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov // *J. Catal.* – 1993. – V.139. – P. 435–443.
186. Слинкин А.А. Исследование активности морденитов в реакции разложения закиси азота / А.А. Слинкин, Т.К. Лавровская, И.В. Мишин, А.М. Рубинштейн // *Кинетика и катализ*. – 1978. – Т.19, № 4. – С. 922-927.
187. Uvarova E.B. Catalytic activity and active sites in zeolite catalysts for N₂O decomposition / E.B. Uvarova, A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, V.V. Brei // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1995. – V. 98. – P. 148–149.
188. Khatamian M. Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Product / M. Khatamian, M. Irani // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2009. – V6. – P. 187-194.
189. Noureldin M.M.B. A Process Integration Approach to the Assessment of CO₂ Fixation through Dry Reforming / M.M.B. Noureldin, N.O. Elbashir, K.J. Gabriel, M.M. El-Halwagi // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2015. – V. 3. – P. 625.
190. Nieto J.L. Method for the oxidative dehydrogenation of ethane / J. L. Nieto, P. Botella, A. Maria, V. Navarro, A. Garcia. – Patent Application 2005/0085678 A1 USA. 2005.
191. Мак-Нейр Г. Введение в газовую хроматографию / Г. Мак-Нейр, Э. Бонели. – М.: Мир. – 1970. – С. 139.
192. Bahl M.K. X-ray photoemission studies of tellurium and some of its compounds / M.K. Bahl, R.L. Watson, K.J. Irgolic // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. – P. 5526-5535.
193. Detty M.R. XPS and tellurium-125 NMR studies of organotellurium compounds. 1. Tellurapyrans, tellurapyranones, tellurapyrylium salts, and their benzo analogs in both the tellurium(II) and tellurium(IV) oxidation states / M.R. Detty, W.C. Lenhart, P.G. Gassman, M.R. Callstrom // *Organometallics*. – 1989. – V. 8. – P. 861-865.