

**İZOBUTANIN DEHİDROGENLƏŞMƏ REAKSİYASINDA  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZATORUNUN FİZİKİ-KİMYƏVİ  
XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ****N.T.ŞƏMİLOV****Bakı Dövlət Universiteti**

*İzobutanın dehidrogenləşmə reaksiyasında daşıyıcının növünün və aktiv komponentin (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) miqdarının V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorunun aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. TPR və RD spektroskopiyaya metodlarının köməyi ilə alınan nəticələrə əsasən vanadium ilə daşıyıcı arasında qüvvətli qarşılıqlı təsirin olduğu müəyyən edilmiş və göstərilmişdir ki, V<sup>4+</sup> katalizatorun aktiv mərkəzidir.*

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> əsasında katalizatorların karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyalarında geniş tətbiq olunduğu yaxşı məlumdur [1-5]. Onun quruluşu və xassələri bir sıra tədqiqatçılar tərəfindən ətraflı öyrənilmişdir [6,7]. Lakin bununla belə V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-in karbohidrogenlərin dehidrogenləşmə reaksiyalarında tətbiqinə dair işlər demək olar ki, çox azdır [8, 9]. Təqdim olunan tədqiqat işində V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizatorunun izobutanın dehidrogenləşmə reaksiyasında aktivliyi, onun aktivliyinə daşıyıcının tipinin və aktiv komponentin miqdarının təsiri TPR və RD metodları vasitəsilə öyrənilmişdir.

**Təcrübi hissə**

Katalizator nümunələri hopdurulma üsulu ilə hazırlanmışdır. Daşıyıcı olaraq ölçüləri 1.8-2.0 mm olan sferik formalı γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və SiO<sub>2</sub> götürülmüşdür. Müvafiq miqdarda ammonium metavanadat məhlulu hazırlanaraq daşıyıcı üzərinə əlavə edilmiş və su hamamında müntəzəm qarışdırılaraq 3 saat müddətində qurudulmuşdur. Bərk qalıq hava axınında iki mərhələdə – əvvəlcə 200°C-də 8 saat, sonra 550°C-də 16 saat közərdilmişdir. Alınan katalizatorun aktivliyi axın-sirkulyasiya qurğusunda öyrənilmişdir. Reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi LXM-80 MD xromatografında, RD analizləri isə PHILIPS PW 1730 difraktometrində aparılmışdır.

Katalizatorların xüsusi səthi azotun termodesorbsiyasına əsaslanan tipik adsorbsiya qurğusunda ölçülmüşdür.

TPR üzrə təcrübələr detektorla təchiz olunmuş qurğuda həyata keçirilmişdir. Bu zaman 1:10 nisbətində H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> qaz qarışığından istifadə edilmişdir.

### Nəticələr və onların müzakirəsi

Cədvəl 1-də izobutanın dehidrogenləşmə reaksiyasında tədqiq olunan  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  və  $V_2O_5/SiO_2$  katalizatorlarının aktivliklərinin qiyməti verilmişdir. Göründüyü kimi, hopdurulmuş katalizatorlarda izobutanın konversiyası və izobutenə görə seçicilik təmiz  $V_2O_5$ -ə nisbətən yüksəkdir.  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  və  $V_2O_5/SiO_2$  katalizatorlarını müqayisə etdikdə isə birincinin yüksək seçicilik, ikincinin isə yüksək konversiya nümayiş etdirdiyi görünür. Digər tərəfdən daşıyıcının  $V_2O_5$ -in aktivliyinə çox güclü təsir etdiyi müşahidə olunur. Bu, aktiv komponent ilə daşıyıcı arasında qüvvətli qarşılıqlı təsirin olması ilə əlaqədardır.

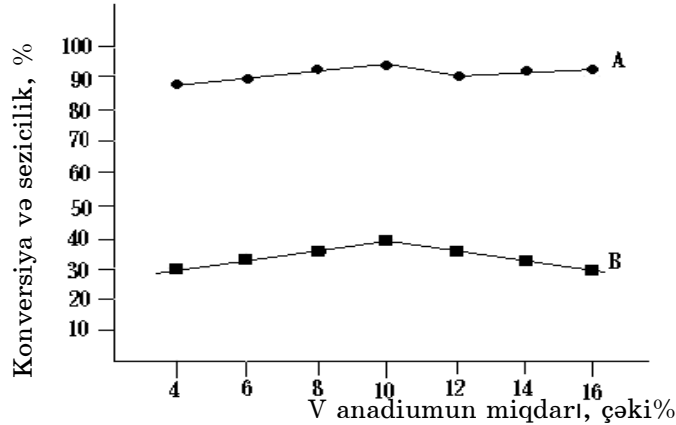
Cədvəl 1

#### İzobutanın müxtəlif katalizatorlar üzərində dehidrogenləşməsi

| Katalizator             | Konversiya, % | Seçicilik, % | Çıxım, % | BET, (m <sup>2</sup> /q) |
|-------------------------|---------------|--------------|----------|--------------------------|
| $V_2O_5$                | 5.8           | 60.2         | 3.5      | 2.8                      |
| $V_2O_5/SiO_2$          | 21.3          | 96.3         | 20.5     | 323                      |
| $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ | 37.5          | 85.0         | 31.9     | 138                      |

\*  $t=600^\circ C$ , reaksiya müddəti-60 dəq.

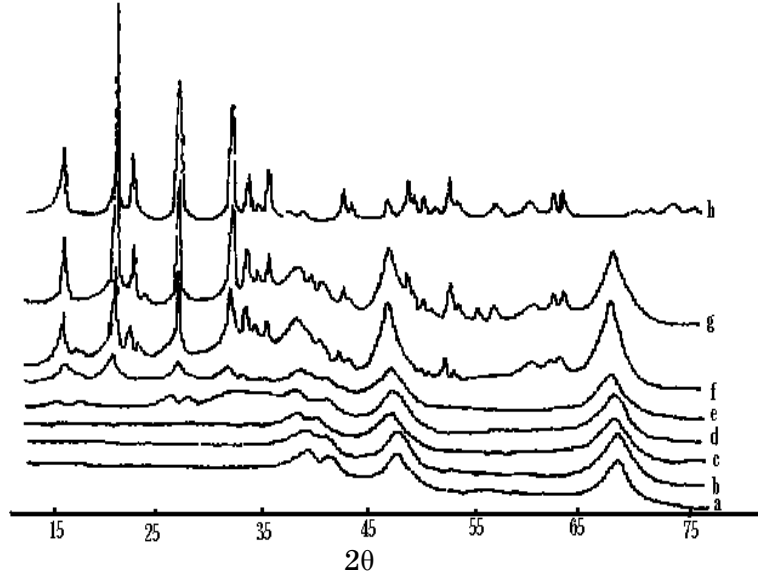
Bu və digər məsələləri aydınlaşdırmaq üçün yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirən  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru  $V_2O_5$ -in miqdarının təsirini öyrənmək üçün seçilmiş və ətraflı tədqiq olunmuşdur. Şəkil 1-dən göründüyü kimi  $V_2O_5$ -in miqdarının artması ilə izobutanın konversiyası artaraq  $V_2O_5$ -in 10 çəki%-i qiymətində maksimuma çatır, sonra isə azalmağa başlayır.



Şəkil 1.  $600^\circ C$ -də vanadiumun miqdarının  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorunun aktivliyinə təsiri A ●- seçicilik, B ■-konversiya

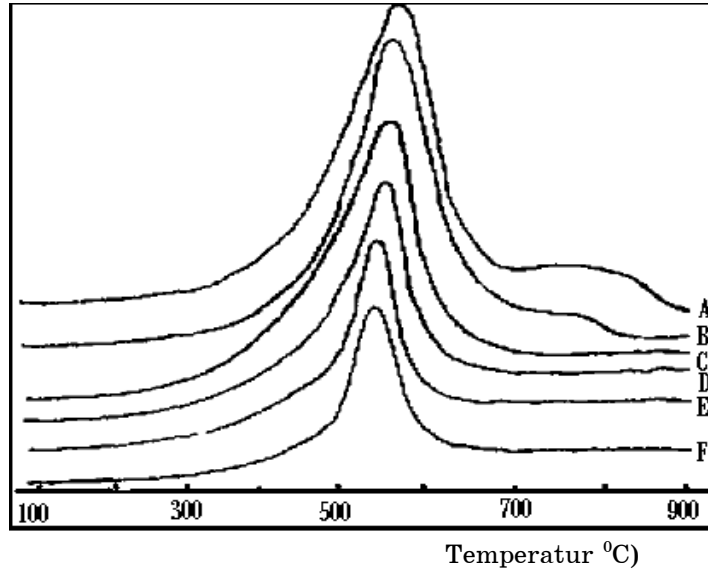
Tərkibində müxtəlif miqdarda  $V_2O_5$  saxlayan katalizator nümunələri iştirakında izobutanın konversiyasının dəyişməsi RD spektrlərində də müşahidə olunur. RD spektrlərindən görüldüyü kimi, (şəkil 2) vanadiumun miqdarının 6 çəki%-dən 10 çəki%-nə qədər artması zamanı yalnız  $\gamma-Al_2O_3$ -ün xarakterik pikləri, 10 çəki%  $V_2O_5$  və ondan yuxarı qiymətlərdə isə həm  $V_2O_5$ , həm də  $\gamma-Al_2O_3$ -ün xarakterik pikləri müşahidə olunur. Buradan aydın olur ki, aktiv komponentin az miqdarı götürüldükdə, o, daşıyıcının səthində homogen dispersləşmiş olur, digər tərəfdən  $V_2O_5$ -in miqdarının artması ilə katalizatorun aktivliyi artır.

10 çəki%-dən yuxarı qiymətlərdə isə şəkildən də görüldüyü kimi, kristallik  $V_2O_5$ -in xarakteristik pikləri üstünlük təşkil edir. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, kristallik fazanın mövcud olması dehidrogenləşmə reaksiyası üçün arzuolunan deyildir. RD analizinin nəticələrindən də aydın görünür ki, katalitik aktivlik dispersləşmiş  $V_2O_5$ -in miqdarından və onun daşıyıcının səthindəki halından asılı olur.



**Şəkil 2.** Rd spektrləri: a- $\gamma-Al_2O_3$ , b- $V_2O_5$ (6 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , c- $V_2O_5$ (8 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , d- $V_2O_5$ (10 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , e- $V_2O_5$ (12 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , f- $V_2O_5$ (14 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , g- $V_2O_5$ (16 çəki%)/ $\gamma-Al_2O_3$ , h- $V_2O_5$

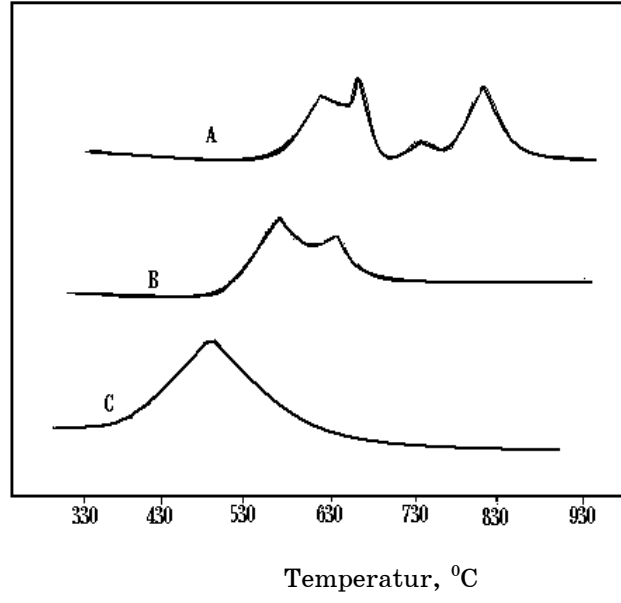
$\gamma-Al_2O_3$  üzərinə hopdurulmuş katalizatorların TPR profilləri şəkil 3-də verilmişdir. Aktiv komponentin az miqdarlarında (6 çəki%-dən 12 çəki%-ə qədər) 510-570°C oblastlarında yalnız bir pik müşahidə olunur. 12 çəki%-dən yuxarı qiymətlərdə isə ~780°C-də yeni pik əmələ gəlir. Bu hal katalizator səthində ilkin təbəqənin və katalitik  $V_2O_5$  fazasının qismən reduksiya olunması ilə izah oluna bilər. Həmin nəticələr RD analizinin nəticələri (şəkil 2) ilə də uzlaşır.



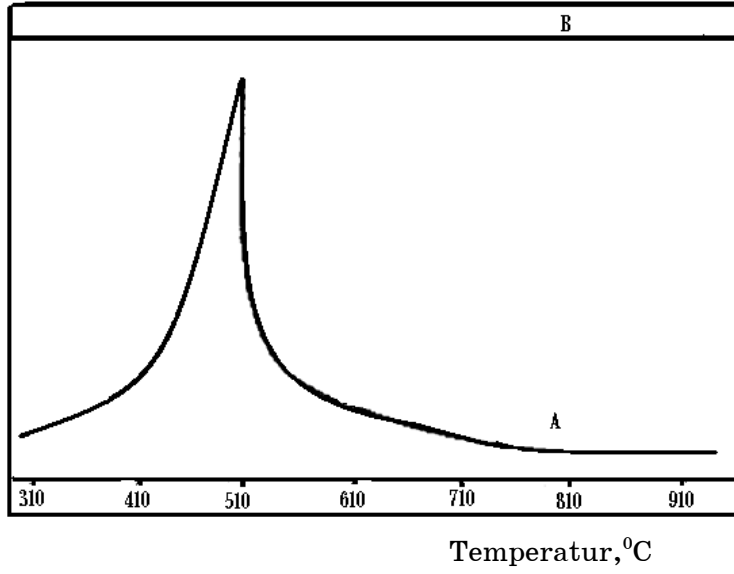
**Şəkil 3.** A- $V_2O_5$ (16 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , B- $V_2O_5$ (14 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , C- $V_2O_5$ (12 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , D- $V_2O_5$ (10 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , E- $V_2O_5$ (8 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , F-  $V_2O_5$ (6 çəki%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

Üç katalizatorun (təmiz  $V_2O_5$ , 12 çəki%-i  $V_2O_5/\gamma$ - $Al_2O_3$  və 12 çəki%-i  $V_2O_5/SiO_2$ ) TPR ayrılırları şəkil 4-də verilmişdir. Təmiz  $V_2O_5$ -in TPR profilləri dörd ədəd pikə malikdir ki, bunları da  $V_2O_5 \rightarrow V_4O_9$ ,  $V_4O_9 \rightarrow V_2O_4$ ,  $V_2O_4 \rightarrow V_5O_9$  və  $V_5O_9 \rightarrow V_2O_5$  keçidlərinə aid etmək olar.  $V_2O_5/SiO_2$  katalizatorunun TPR profili isə iki pikdən ibarətdir. Yuxarıda qeyd edilən katalizatorların hər ikisi reduksiya prosesində iki aralıq mərhələdən- $V^{4+}$  və  $V^{3+}$  valent vəziyyətlərindən keçir.

RD analizinin nəticələrinə əsasən də  $V_2O_5$ -in  $V_2O_3$ -ə reduksiya olduğunu görmək olur. Reduksiya olunmuş  $V_2O_5/SiO_2$  katalizatoru  $V^{3+}$  və  $V^{4+}$  valent vəziyyətlərinin mövcud olduğunu göstərir.  $V_2O_5/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizatoru üçün TPR-də  $510^\circ C$ -də reduksiya olunma piki müşahidə olunur. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, katalizatorun səthində mövcud olan stabil  $V^{4+}$  ionun reaksiya şəraitində aşağı valent vəziyyətinə reduksiya oluna bilmir. Bu fikri təsdiqləmək üçün 5 saat müddətində izobutanın dehidrogenləşməsi reaksiyasında istifadə olunmuş  $V_2O_5/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizatoru TP reduksiya olunmuşdur. Şəkil 5A-dan görüldüyü kimi,  $510^\circ C$ -də onun TPR profili reduksiya olunma piki nümayiş etdirir. Hidrogenlə reduksiya olunmuş digər  $V_2O_5/\gamma$ - $Al_2O_3$  katalizator nümunəsi də izobutanın dehidrogenləşmə reaksiyasında 5 saat yoxlanılmış və reduksiya olunmamış nümunə ilə müqayisədə yüksək aktivlik nümayiş etdirmişdir.



**Şekil 4.** Katalizatorların TPR profilleri:  
A.  $V_2O_5$ , B.  $V_2O_5/SiO_2$ , C.  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$



**Şekil 5.** Katalizatorların TPR profili (5 saat reaksiya müddəti)  
A – Reduksiya olunmamış  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ;  
B – Reduksiya olunmuş  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ .

Deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, hopdurulmuş  $V_2O_5$  katalizatorlarında stabil  $V^{4+}$  ionu mövcud olur və reaksiya zamanı aktiv mərkəz rolunu oynayır.

Beləliklə, RD və TPR ölçmələrin nəticələrinə əsasən vanadil ionu ilə daşıyıcı arasında qüvvətli qarşılıqlı təsirin olduğunu və izobutanın dehidrogenləşmə reaksiyasında  $V^{4+}$  ionunun  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  katalizatorunun aktiv mərkəzi olduğunu söyləmək olar.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Hucknall D.J. Selective Oxidation of Hydrocarbons. Academic Press. London. 1974.
2. Cavani F., Trifiro F. // Catalyst, 1994. V.11, p. 246.
3. Kung H.H. // Adv. Catal., 1994, V.40, p.1.
4. Vislovskiy V.P., Bychkov V.Yu., Sinev M.Yu., Shamilov N.T., Ruiz P., Shay Z. // Catal.Today, 2000, V.61.
5. Vislovskiy V.P., Shamilov N.T., Sardarly A.M., Bychkov V.Yu., Sinev M.Yu., Ruiz P., Valenzuela R.X., Cortes V.Corberan. // J.Chem. Engineering, 2003. V.95.
6. Gellings P.J. // Catalysis, 1984. V.7, p. 105.
7. Haber J., Witko M., Tokarz R. // Appl.Catal.A, 1997, V.157, p.3.
8. US Patent 4, 607,129 (1986).
9. US Patent 5, 220, 092A (1993).

#### ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Н.Т.ШАМИЛОВ

#### РЕЗЮМЕ

Было изучено влияние типа носителя и количества  $V_2O_5$  на активность катализатора  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  в реакции дегидрирования изобутана. На основе данных ТПВ и РД методов предполагается, что существуют сильные взаимодействия между ванадием и носителем, а активным центром  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализатора в данной реакции является  $V^{4+}$  ионы.

#### THE STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ CATALYSTS IN DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE

N.T.SHAMILOV

#### SUMMARY

The effect the type of the support and the amount of  $V_2O_5$  loading on the activity of  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  catalyst for the dehydrogenation of isobutane have been investigated. Based on the experimental results of TPR and XRD methods it is suggested that there are strong interactions between vanadia and carrier and that the  $V^{4+}$  species on the surface is the active site of  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  for this reaction.