

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНИДИЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

21. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Данная работа является продолжением серии обзоров по структуре и свойствам нанесенных оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. В предыдущих сообщениях [1-3] были рассмотрены методы приготовления, фазовый состав и поверхностные характеристики окисленных алюмохромовых систем. Настоящая статья посвящена вопросам влияния природы носителя на структуру и физико-химические свойства нанесенных оксиднохромовых композиций.

Помимо алюмохромовых систем, при дегидрировании углеводородов широкое распространение получили также оксиднохромовые катализаторы, нанесенные на другие минеральные носители: ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$ и т.д. Характер взаимодействия хроматных прекурсоров в ходе пропитки этих носителей соединениями хрома во многом аналогичен наблюдаемому в случае алюмохромовых образцов. В частности, при низких и умеренных степенях покрытия подложки оксиднохромовыми структурами, многие альтернативные минеральные носители, подобно оксиду алюминия в алюмохромовых системах, способствуют стабилизации нанесенного хрома в виде ионов $Cr(VI)$ в тетраэдрической координации, тогда как при высоких степенях покрытия на их поверхности образуются объемные фазы соединений хрома [4]. С ростом содержания хрома в нанесенных оксиднохромовых композициях на альтернативной минеральной основе, как и в алюмохромовых катализаторах, наблюдается постепенное уменьшение количества поверхностных гидроксильных групп, что подтверждает факт взаимодействия растворенных хромсодержащих прекурсоров с поверхностными OH-группами используемых носителей [5]. Считается [4], что и большинство различий в структуре оксиднохромовых соединений на поверхности минеральных подложек различного происхождения связано именно с различиями в природе гидроксильных групп, присутствующих на поверхности данных носителей.

Хромциркониевые катализаторы. Среди альтернативных носителей, используемых для приготовления нанесенных хромсодержащих катализаторов, наибольший интерес представляет ZrO_2 (диоксид циркония), поскольку хромсодержащие композиции на его основе во многих случаях проявляют исключительно высокую активность и селективность при дегидрировании углеводородов [6-13]; причем параметры их активности часто превосходят аналогичные показатели алюмохромовых образцов [6-8].

В процессе приготовления CrO_x/ZrO_2 -катализаторов методом равновесной адсорбции количество адсорбированного хрома зависит как от pH пропитывающего раствора, так и от характера предварительной термообработки диоксида циркония [14]. Так, для данной конкретной температуры предварительной обработки ZrO_2 величина адсорбции при pH = 1 выше, чем при pH = 8; кроме того, количество адсорбированного хрома на 1 грамм образца снижается с ростом температуры

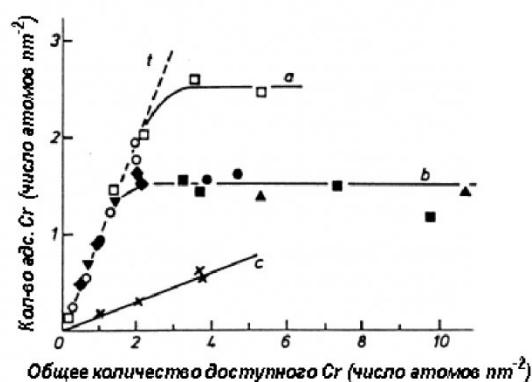


Рис. 1. Влияние пропитывающего раствора и температуры предварительной термообработки ZrO_2 на количество адсорбированного Cr в CrO_x/ZrO_2 -катализаторах. Пунктирная линия t: общая адсорбция Cr, присутствующего в растворе. Кривая a: адсорбция Cr на ZrO_2 ($T = 383\text{ K}$) при $pH = 1$; кривая b: адсорбция Cr на ZrO_2 ($T = 583-1023\text{ K}$) при $pH = 1$; кривая c: адсорбция Cr на ZrO_2 ($T = 773\text{ K}$) при $pH = 8$ [14].

предварительной термообработки диоксида циркония, что обусловлено уменьшением его удельной поверхности (см. рис. 1). Основные формы хрома, присутствующие на поверхности нанесенных $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов после различных обработок, представлены в табл. 1. Среди этих форм можно выделить две редокс-пары ионов, которые, по-видимому, в некоторой степени не зависят друг от друга: $\text{Cr(V)}/\text{Cr(III)}$ и $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(II)}$. Полная независимость этих двух пар и низкая степень конденсированности ионов хрома на поверхности ZrO_2 (что следует из данных ЭПР- и ИК-спектроскопии) указывают на высокодисперсное состояние хрома. Высокая степень дисперсности хрома в $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторах объясняется сильным взаимодействием ионов хрома с матрицей диоксида циркония, что препятствует их сегрегации в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Установлено [14], что при относительно низких концентрациях хрома окисленные хромциркониевые катализаторы содержат в основном изолированные ионы Cr(V) и поверхностные хроматы, а при высоких концентрациях – полихроматы (VI), полихроматы (V) и, возможно, полихроматы со смешанной валентностью хрома (VI и V).

Так как средняя степень окисления хрома в окисленных образцах составляет 5,5 (см. табл. 1), то ионы Cr(VI) и Cr(V) должны присутствовать примерно в равных количествах.

При восстановлении хромциркониевых образцов с помощью CO уже на ранних стадиях восстановления при относительно низких температурах

Таблица 1. Степени окисления ионов хрома на поверхности $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов [14]

Способ обработки катализатора	Метод исследования			Средняя степень окисления Cr (n)	Обнаруженные соединения Cr
	ЭПР-спектроскопия	ИК-спектроскопия	РФЭ-спектроскопия		
Окисленный	Cr(V)	Cr(V), Cr(VI)	Cr(VI), Cr(V)	5,5	Cr(VI), Cr(V)
Восстановленный	Cr(III)-δ	Cr(III), Cr(II)	Cr(III), Cr(VI)	2,5	Cr(III), Cr(II)
Прореагировавший с H_2O	Cr(III)-δ, Cr(III)-β	Cr(III)	Cr(III)	3	Cr(III)

Таблица 2. Характеристики окисленных хромцирконийоксидных катализаторов, промотированных калием [9]

Катализатор	Химический состав (масс.%)				S_{BET} ($\text{m}^2/\text{г}$)	V_o ($\text{cm}^3/\text{г}$)	Кристаллические фазы ^c
	$\text{Cr}_{\text{общ.}}$	Cr^{VI}	Cr^{III}	K			
ZCr10* ^a	10.90	0.83	10.20	–	37	0.202	$t\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ZCr10** ^b	12.90	1.40	11.20	–	72	–	$t\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ZCr10K0.2	10.45	0.62	10.12	0.10	37	0.149	$t\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ZCr10K0.5	10.55	0.77	10.40	0.27	42	0.239	$t\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ZCr10K1	13.40	1.60	11.70	0.81	27	0.136	$(t+m)\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ZCr10K2	13.10	3.30	10.50	1.59	24	0.054	$(t+m)\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
ZCr10K4	13.50	6.20	7.30	5.52	18	–	$(t+m)\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

^a Из которого были получены образцы ZCrK0.2-0.5.

^b Из которого были получены образцы ZCrK1-4.

^c $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$ – соответственно тетрагональная и моноклинная модификации диоксида циркония.

из ионов Cr (V) образуются изолированные ионы

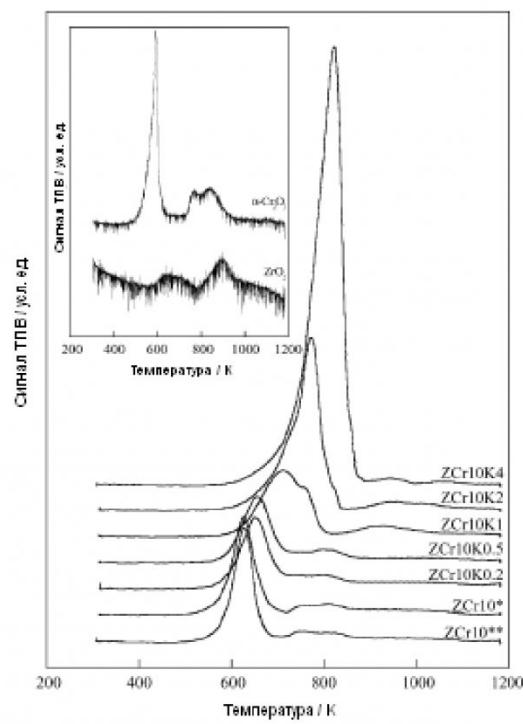


Рис. 2. Кривые ТПВ для промотированных калием хромциркониевых катализаторов различного состава (состав катализаторов приведен в табл. 1): скорость нагрева – 20 К/мин; восстановитель – 5 об.% H_2/N_2 со скоростью расхода – 30 мл/мин; навеска катализатора – 40 мг [9].

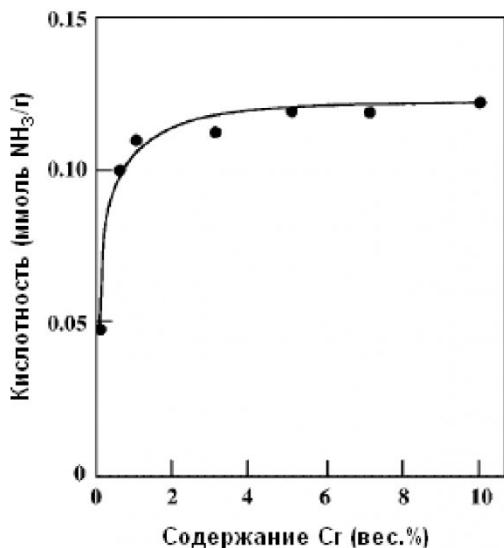


Рис. 3. Изменение кислотности $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в зависимости от содержания хрома [10].

Ср (III). По мере продолжения процесса восстановления из ионов Ср (VI) затем образуются ионы Ср (II) [14].

На последних стадиях процесса восстановления к изолированным формам ионов Ср (III) и Ср (II) добавляются пары ионов $\text{Cr}(\text{II})\pm\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{II})\pm\text{Cr}(\text{II})$. Причем в полностью восстановленных образцах, в которых средняя степень окисления хрома составляет 2,5, ионы Ср (III) и Ср (II) присутствуют примерно в равных количествах.

Значения окислительно-восстановительного потенциала и данные по химической стабильности форм хрома подтверждают наблюдаемую легкость восстановления Ср (V) в Ср (III) и обратного процесса реокисления ионов Ср (III) [14].

В промотированных калием $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторах, содержащих около 10-13 масс.% Ср и до 4 масс./% К, хром присутствует на поверхности в 3-х формах: в виде $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в виде кластеров ионов Cr^{III} и в виде высокоокисленных ионов хрома ($\text{Cr}^{\text{VI}} + \text{Cr}^{\text{V}}$) [9]. Их характеристики приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, фазовый состав непромотированных $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -образцов и хромциркониевых катализаторов с низким содержанием калия состоит из фаз тетрагонального диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; с ростом содержания калия дополнительно появляются фазы моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) и бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). На кривых температурно-программированного восстановления (ТПВ) хромциркониевых и хромцирконийкалиевых катализаторов наблюдается пик поглощения водорода в области 600-800°C, связанный с превращением высокоокисленных ионов хрома ($\text{Cr}^{6+}, \text{Cr}^{5+}$) в ионы Cr^{3+} (рис. 2); концентрация высокоокисленных ионов хрома с увеличением содержания калия возрастает, на что указывает повышение интенсивности сигнала поглощения водорода. Одно-

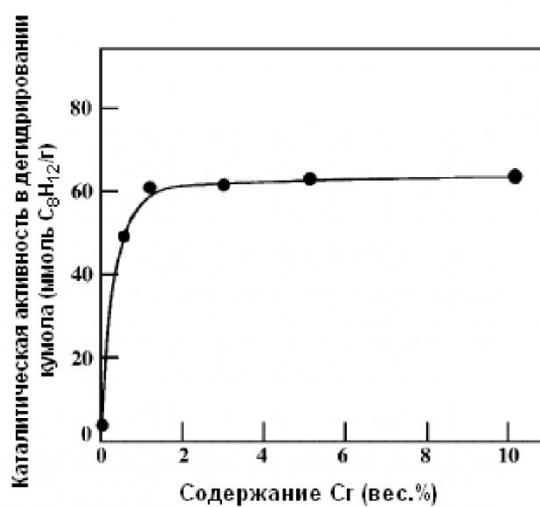


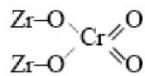
Рис. 4. Изменение дегидрирующей активности $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в зависимости от содержания хрома [10].

временно с этим, с ростом содержания калия от 0 до 4 вес.% отмечается сдвиг максимума ТПВ-кривых в область более высоких температур. Эти эффекты, наиболее вероятно, объясняются появлением поверхностной фазы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая образуется из ионов Cr^{III} и восстанавливается с большим трудом. В то же время в образцах без калия, либо содержащих его в небольших количествах (до 0,5 вес.%), восстановление соединений Ср происходит, по-видимому, достаточно легко. Помимо влияния на восстановляемость, добавки калия приводят к резкому снижению кислотности хромциркониевых катализаторов, которая в образцах, содержащих ≥ 1 вес.% К, уже полностью отсутствует [9].

Уровень монослоистого покрытия ZrO_2 -носителя оксидом хрома (VI), согласно *in situ* КР-спектроскопии, составляет $\sim 3\%$ CrO_3 [15]. В дегидрированном состоянии катализаторы состава 3% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ и 6% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ содержат равные количества монохроматов и полихроматов, но образец с 6% CrO_3 имеет дополнительную КР-полосу, обусловленную наличием на его поверхности кристаллов Cr_2O_3 [15].

Сон и Рью [10] с помощью РФЭС и по реакции превращения кумола исследовали окислительно-восстановительные свойства образцов $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов, которые готовились методом «сухой» пропитки порошкообразного $\text{Zr}(\text{OH})_4$ водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ с последующим прокаливанием импрегната на воздухе. Авторами [10] была обнаружена тесная взаимосвязь между изменением кислотности и катализитической активности $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в реакции дегидрирования кумола (ср. рис. 3 и 4). Было найдено также, что как общая кислотность, так и сила кислотных центров, заметно возрастают при добавлении даже небольшого количества ок-

сида хрома (1 вес.% Cr) к ZrO_2 (рис. 3). Было также найдено, что за образование сильных кислотных центров и каталитическую активность исследуемых образцов в реакции крекинга кумола ответственны, главным образом, соединения Cr^{6+} , присутствующие на поверхности CrO_x/ZrO_2 -катализаторов. В процессе превращения кумола ионы Cr^{6+} легко восстанавливаются до Cr^{3+} (которые обеспечивают активность хромциркониевых катализаторов в реакции дегидрирования кумола в α -метилстирол). Восстановленные формы Cr^{3+} , в свою очередь, легко реокисляются до Cr^{6+} термобработкой катализаторов в O_2 ; при этом реокисленный катализатор вновь проявляет каталитическую активность в реакции крекинга кумола. Таким образом, как окислительно-восстановительные, так и каталитические свойства CrO_x/ZrO_2 -образцов, являются обратимыми. Авторы [10] полагают, что суперкислотные свойства хромциркониевых катализаторов обусловлены наличием хромильных связей ($Cr=O$) в поверхностном хроматном комплексе, образующемся в результате взаимодействия хромат-ионов с поверхностью ZrO_2 :



Аналогичная ситуация (образование суперкислотных центров) наблюдается и при модифицирования ZrO_2 сульфат-ионами (которые изоструктурны с хромат-ионами). Как и в алюмохромовых образцах [2], введение ионов хрома в ZrO_2 препятствует спеканию носителя; в результате этого удельная поверхность прокаленных хромциркониевых катализаторов растет с увеличением содержания в них оксида хрома [10].

Хромсодержащие катализаторы на основе модифицированных оксидноциркониевых носителей. Помимо чистого диоксида циркония, в качестве носителя часто также используется ZrO_2 , промодирированный оксидами других металлов (CeO_2 , La_2O_3 и др.) [11,12,16-18]. Модификация оксидноциркониевого носителя оксидом церия способствует превращению моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную; кроме того, добавка CeO_2 приводит также к увеличению удельной поверхности $CrO_x/Ce-ZrO_2$ -катализаторов и концентрации в них сильных основных центров [16].

В работе Хоанга и Лиске [11] методом температурно-программированного восстановления изучено восстановительное поведение оксида хрома, нанесенного на чистый ZrO_2 и диоксид циркония, содержащий полуторный оксид лантана (La_2O_3). Авторы [11] обнаружили, что на состояние нанесенного оксида хрома влияют как природа носителя, так и процентное содержание хрома. На поверхности исследуемых подложек происходит стабилизация молекулярно-диспергированных ионов Cr^{6+} , а при содержаниях хрома выше уровня

насыщения поверхности нанесенными структурами наблюдается сосуществование поверхностно-стабилизованных молекулярно-диспергированных ионов Cr^{6+} вместе с нестабилизованными объемными соединениями Cr^{6+} . В La_2O_3 -содержащих катализаторах с небольшим количеством хрома уменьшение степени окисления хрома в ходе ТПВ ионы Cr^{6+} восстанавливаются до ионов Cr^{3+} . Восстановление катализаторов без добавок оксида лантана приводило к более низким значениям степеней окисления хрома, что указывает на термическую нестабильность высоковалентных состояний хрома при прокаливании CrO_x/ZrO_2 -образцов. Стабилизированные ионы Cr^{6+} восстанавливаются при относительно высокой температуре до диспергированных форм Cr^{3+} , которые являются полностью реокисляемыми. Часть нестабилизованных соединений Cr^{6+} может уже в процессе прокаливания разлагаться до объемного и нереокисляемого Cr_2O_3 . Показано, что положительная роль La_2O_3 в $Cr_2O_3/La_2O_3-ZrO_2$ -катализаторах связана с тем, что оксид лантана усиливает взаимодействие соединений хрома с поверхностью диоксида циркония и поэтому способствует образованию стабилизированных ионов Cr^{6+} [11]. Несмотря на то, что $Cr_2O_3/La_2O_3-ZrO_2$ -катализатор обладает высокой дегидрирующей и ароматизирующей активностью, он быстро дезактивируется в ходе протекания реакций с отщеплением водорода [12]. Добавление в его состав Mg снижает начальную активность нанесенного оксида хрома, но при этом тормозит процесс дезактивации. Результаты исследований $MgO-Cr_2O_3/La_2O_3-ZrO_2$ -катализаторов с помощью методов ТПД- NH_3 , ТПВ, РФЭС и спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием показывают [12], что ингибирующее влияние соединений Mg на дезактивацию $Cr_2O_3/La_2O_3-ZrO_2$ -катализаторов заключается не только в уменьшении количества сильных кислотных центров на поверхности катализатора, но и в декорировании структуры, а также разбавлении Cr^{3+} -оксидных кластеров, предположительно, за счет формирования поверхностных $Mg-Cr$ -соединений, что предотвращает образование кокса.

Для повышения активности алюмохромовых катализаторов некоторые авторы используют добавки ZrO_2 к оксиду алюминия. Так, в работе Гаспара и Диегуэза [17] сопоставлена активность в реакции дегидрирования изобутана хромсодержащих катализаторов (2-3 вес.% Cr), нанесенных на Al_2O_3 и смешанный ZrO_2/Al_2O_3 -носитель, которые были приготовлены с использованием $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ или K_2CrO_4 . В зависимости от природы соли хрома и типа носителя, в прокаленных образцах наблюдались соединения CrO_3 , Cr_2O_3 и K_2CrO_4 , а после восстановления водородом фиксировался аморфный Cr_2O_3 . Приготовление ZrO_2/Al_2O_3 -носителя позволяет получить диспергированный оксид циркония на поверхности

оксида алюминия. В прокаленных $\text{Cr}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах хромовые центры распределяются по поверхностям ZrO_2 и Al_2O_3 . Распределение соединений хрома влияет на хемосорбцию O_2 , а также на активность катализаторов и их селективность по изобутилену. Добавление калия снижает хемосорбцию O_2 . Количество активных центров дегидрирования $\text{Cr}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (аморфной фазы Cr^{3+}), определяемых по хемосорбции кислорода, зависит от природы носителя и прекурсора хрома, используемых при их приготовлении. Так, при дегидрировании изобутана, числа оборота и селективность по изобутилену были выше в случае образцов, приготовленных с использованием K_2CrO_4 . Более высокую активность оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на смешанный носитель $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с алюмохромовыми системами, Гаспар и Диегуэз [17] объясняют более низкой кислотностью их поверхности и более эффективной стабилизацией на ней ионов Cr^{6+} . Авторы [17] также отмечают, что селективность по изобутилену была высокой, независимо от природы носителя, но на нее значительное влияние оказывает содержание щелочного промотора (калия).

Согласно результатам термодесорбционных измерений [18], на поверхности нанокомпозитных хромциркониевых катализаторов, модифицированных добавками оксидов переходных металлов, присутствуют как кислотные (адсорбция NH_3), так и основные (адсорбция CO_2) центры [18]. Причем в зависимости от природы модификатора меняется как количество, так и сила этих центров. В частности, в образцах, модифицированных кобальтом, железом и марганцем, наблюдаются пики десорбции амиака в области 100–200°C, свидетельствующие о наличии на их поверхности слабых кислотных центров, количество которых снижается в ряду: $\text{Co}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Fe}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Mn}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2$. Самое большое количество сильных основных центров зафиксировано на катализаторе, модифицированном никелем ($\text{Ni}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2$) [18].

Хромтитановые и хромцериевые катализаторы. Молекулярная структура поверхностных форм хрома в $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ -катализаторах подробно изучена различными методами (колебательная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения в УФ- и видимой областях, РФЭС, РФА, ТПВ/ТПО) в работах [4, 19, 20, 32]. Методами колебательной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях и РФЭС исследованы поверхностная структура и состояние окисления оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на диоксид титана [19]. Установлено [19], что с повышением содержания оксида хрома в образцах от 0,5 до 30 вес.% структура поверхностных соединений хрома заметно изменяется. При низких концентрациях хрома на поверхности TiO_2 , как и на поверхности оксида алюминия, присутствуют в основном изолирован-

ные монохроматные и дихрохроматные комплексы, связанные с поверхностью носителя [4, 19], тогда как при содержаниях оксида хрома ≥ 10 вес.% отмечается возрастание доли трехмерных и тетramerных кластеров, а также агрегатов более крупных размеров [19]. Это подтверждается и данными Уилсона и др. [36] по которые свидетельствуют о преобладании на поверхности хромтитановых образцов не хроматных структур, а объемных агрегатов хрома (особенно при повышенных содержаниях хрома), причем агрегаты типа объемного оксида хрома переходят затем в полимерные структуры [36]. В отличие от $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов, где при низких концентрациях хрома (~ 1 вес.%) явно преобладают монохроматные комплексы, на поверхности $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ -катализаторов полимерные формы (ди-, три- и тетрахроматы) образуются в достаточно широком интервале концентраций Cr (от 1 до 17,4 вес.%), причем полимерные структуры обнаруживаются уже при самых низких концентрациях хрома (~ 1 вес.%) [19, 32]. Эти различия объясняются повышенной окислительно-восстановительной способностью TiO_2 , что способствует более высокой степени полимеризации хроматов на диокside титана по сравнению с оксидом алюминия [20].

Как и в алюмохромовых катализаторах, при прокаливании на воздухе $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ -образцов, полученных на основе прекурсора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, ионы Cr (III) окисляются до ионов Cr (VI). Но температура их превращения зависит от степени покрытия поверхности носителя оксидом хрома. Так, при нагреве образца с 3 вес.% хрома координационненасыщенные хромильные структуры образуются уже при 373 K (100°C), тогда как в образце с 30 вес.% хрома их формирование происходит только при 413 K (140°C) [19].

По мере увеличения концентрации Cr в $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ -катализаторах от 1 до 17 вес.% количество ионов Cr (VI) на их окисленной поверхности возрастает, в то время как величина отношения $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ снижается [20]. Оксидные соединения хрома (VI) на поверхности диоксида титана при повышенных температурах прокаливания не стабильны и, по-видимому, превращаются в соединения оксида хрома с более низким состоянием окисления [4]. По данным Шарфа и др. [19], в катализаторе состава 0,5% $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ большинство ионов хрома имеют формальную степень окисления 5+ вместе со значительной долей ионов Cr (VI). С повышением степени покрытия носителя оксидом хрома доля ионов Cr (V) снижается, но возрастает вклад от ионов $\text{Cr(III)}/\text{Cr(IV)}$.

В $\text{CrO}_x/\text{CeO}_2$ -системах (1–10 вес.% CrO_3) взаимодействие нанесенного оксида хрома с носителем сильнее, чем в хромтитановых катализаторах, и это связано, в первую очередь, с природой, количеством и прочностью гидроксильных групп на поверхности диоксида церия [36]. Кривые ТПВ хромцериевых катализаторов указывают на обра-

зование двух типов соединений хрома на CeO_2 . Первый тип кривых (пик В) обусловлен термически стабильными хроматными структурами, которые являются реокисляемыми, а второй (пик А) – термически нестабильными соединениями хрома (агрегатами, напоминающими объемный Cr_2O_3), которые после восстановления или термического разложения не реокисляемы. Увеличение содержания хрома в хромцериевых катализаторах способствует формированию в них объемных соединений, особенно при концентрациях хрома выше уровня монослойного покрытия. Кроме того, в $\text{Cr}-\text{Ce}$ -образцах с высоким содержанием хрома (8 вес.% CrO_3) зафиксировано также образование твердого раствора между оксидами хрома и церия [36].

Хромосиликатные и хромалюмосиликатные катализаторы. В отличие от основных носителей (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), на дегидратированной поверхности которых стабилизируются в основном изолированные и олигомерные хроматные структуры с одной короткой терминальной $\text{Cr}=\text{O}$ -связью, на дегидратированной поверхности SiO_2 , характеризующейся преимущественно кислотными свойствами, оксиднохромовые структуры имеют совершенно другой характер. ИК- и КР-спектры указывают на присутствие здесь изолированных хромоксидных структур, содержащих две короткие терминальные $\text{Cr}=\text{O}$ -связи вместе с небольшим количеством поверхностных соединений, имеющих изолированные или неизолированные терминальные CrO_3 -группы [5]. Согласно [4], окисленная поверхность оксида кремния покрыта мономерными и полимерными (димеры, тримеры и тетramerы) хроматными структурами; причем с увеличением степени хромоксидного покрытия поверхности оксида кремния отношения тримеры/димеры и тетramerы/димеры также возрастают. Оксиднохромовые полимеры на поверхности SiO_2 сравнительно нестабильны и легко превращаются в изолированные мономерные структуры хрома (VI) [4]. Как и в случае алюмохромовых систем, по мере нанесения CrO_x на поверхность SiO_2 , концентрация изолированных OH-групп снижается, однако присутствие непрореагировавших OH-групп в прокаленном хромосиликатном катализаторе при высоких содержаниях Cr и образование $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (по данным РФА) указывают на склонность CrO_x образовывать на поверхности SiO_2 скорее кластеры оксида хрома, чем высокодиспергированную фазу [38]. В низкопроцентных (< 1 вес.% Cr/ SiO_2) окисленных хромосиликатных катализаторах хром стабилизируется в состоянии окисления 6^+ ; при этом ионы Cr^{6+} присутствуют в основном в виде хроматных (CrO_3^{2-}) и бихроматных ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) комплексов, но часть оксокомплексов хрома содержит также хромильную группировку ($\text{Cr}=\text{O}$) [21,38]. В недавней работе Кумара и сотр. [39] с помощью комплекса различных методов было установлено, что при концентрациях

хрома ≤ 1 вес.% Cr на диокside кремния (SBA-15) хром присутствует исключительно в виде равномерно распределенных изолированных ионов Cr (VI) в тетраэдрической (T_d) координации, тогда как на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в том же концентрационном диапазоне, наряду с изолированными формами, часть ионов хрома находится в виде олигомеров (включающих димеры). При концентрациях хрома ≥ 5 вес.% Cr на поверхности SBA-15 преобладают уже частицы кристаллического $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; кроме того, часть ионов хрома присутствует в виде изолированных ионов Cr (VI) в тетраэдрическом (T_d) окружении. Примечательно, что на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в том же концентрационном диапазоне хром находится в основном в виде олигомеров с различной степенью ассоциации; часть ионов хрома присутствует также в виде изолированных форм, но частицы Cr_2O_3 при содержаниях хрома ≤ 10 вес.% Cr при этом отсутствуют [39].

Структура поверхностных хромоксидных соединений в $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторах, по-видимому, зависит не только от состава образцов, но и от метода их синтеза. Так, анализ данных РФЭС, электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии показывает [22], что на поверхности хромосиликатных образцов (0,52-2,26 вес.% Cr), полученных методом парофазного осаждения CrO_2Cl_2 (с последующим разложением хлористого хромила парами воды и термической обработкой катализаторов в вакууме), присутствуют в основном хромоксидные кластеры, которые по структуре близки к объемной фазе Cr_2O_3 ; причем в закреплении их на поверхности SiO_2 участвует лишь небольшая часть ионов хрома, доля которых не превышает 5%. Толщина нанесенного хромоксидного слоя, который образует эти кластеры, составляет не более 1,2 нм [22]. Как и в случае алюмохромовых систем [2], структура и распределение ионов хрома на поверхности $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов зависит также от природы хромового прекурсора, использующегося для их приготовления. Так, хромосиликатные катализаторы, приготовленные из ацетата хрома, после прокаливания (773 К, 30 мин) содержат на своей поверхности только ионы Cr^{6+} , тогда как катализаторы, полученные из бис(трифенилсилил)хромата, показывают наличие как ионов Cr^{6+} , так и частично ионов Cr^{3+} [23].

В серии работ [24-27] с помощью различных спектральных методов исследовано несколько партий оксиднохромовых систем, нанесенных на алюмооксидный, силикатный и алюмосиликатный носители. Для количественной оценки концентраций ионов хрома с различной степенью окисления в этих образцах авторами была разработана специальная методика разделения и математической обработки электронных спектров диффузного отражения [24]. Было найдено, что после прокаливания исследуемых катализаторов при 550°C отношение хромат/дихромат в интервале

0,1-0,8 вес.% Cr практически не зависит от содержания хрома и составляет для образцов на основе оксида алюминия, алюмосиликата и оксида кремния соответственно ∞ , 2,18 и 0,56, что свидетельствует о резком уменьшении доли хромат-ионов при переходе от более основных носителей к менее основным [24]. Позднее [25,27] с помощью комбинации спектральных методов исследования (СДО, КРС, EXAFS/XANES) и температурно-программированного восстановления этими же авторами была подробно изучена химия поверхности оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на алюмосиликатные носители ($\text{Cr}/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) с различным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные результаты показали, что на гидратированной поверхности молекулярная структура оксиднохромовых комплексов зависит от содержания Cr и изоэлектрической точки оксидной подложки. В частности, при более высоких концентрациях хрома и более высоких содержаниях оксида кремния в составе носителя образуются более полимеризованные хромоксидные структуры. После стадии прокаливания адсорбированные оксиднохромовые комплексы прикрепляются к поверхности носителя за счет взаимодействия с его поверхностными гидроксильными группами. На оксиде алюминия в этой реакции сначала участвуют наиболее основные группы Al_2O_3 . Это указывает на то, что процесс прикрепления нанесенного оксида хрома имеет кислотно-основной характер. На прокаленных (дегидратированных) поверхностях с увеличением общей концентрации Cr и содержания оксида кремния в составе носителя степень полимеризации прикрепленных оксиднохромовых структур возрастает, но одновременно растет и количество кластеров Cr_2O_3 [25].

С применением метода интерактивного анализа самомоделирующихся смесей в спектрах диффузного отражения хромалюмосиликатных катализаторов ($\text{Cr}/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) с различным содержанием SiO_2 до и после прокаливания были обнаружены четыре чистых компонента: 1) компонент А с тремя характеристическими полосами при 225, 325 и 495 нм; 2) компонент В с тремя полосами при 220, 275 и 400 нм; 3) компонент С, поглощающий при 565 нм и 4) компонент D, который поглощает в области 205–270–350 нм [27]. Компоненты А и В представляют собой соответственно хроматные и дихроматные структуры, а их относительная доля возрастает с уменьшением содержания SiO_2 в носителе. Компонент С связан с псевдооктаэдрическими ионами Cr^{3+} , которые после прокаливания присутствуют в основном на поверхности SiO_2 , тогда как компонент D представляет собой фоновое поглощение от самого носителя. После восстановления с помощью CO в спектрах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и Cr/SiO_2 -образцов можно выделить три (Е, F и G) и четыре (E, F, G и H) чистых компонента, соответственно. Компоненты Е и

Г поглощают при 225, 355 и 475 нм и обусловлены ионами Cr^{6+} . Их интенсивность снижается с ростом температуры восстановления. Компонент F поглощает при 635 нм на Al_2O_3 и при 855 нм на SiO_2 . Эти полосы относятся к псевдооктаэдрическим ионам Cr^{3+} и Cr^{2+} , соответственно. Компонент H, присутствующий только на поверхности Cr/SiO_2 , поглощает при 305 и 540 нм, и он, возможно, обусловлен следовыми количествами ионов Cr^{3+} [27]. Согласно результатам Чериана и сотр. [37] (данные КР-спектроскопии), в дегидратированных монослойных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах (3% Cr_2O_3) присутствуют в основном изолированные поверхностные монохроматы, тогда как в монослойных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (12% Cr_2O_3) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -образцах (4% Cr_2O_3) были зафиксированы как монохроматные, так и полихроматные структуры; микрокристаллы Cr_2O_3 в этих образцах были обнаружены только при содержаниях хрома выше уровня монослоистого покрытия носителей..

Нанесенные на SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (20, 40 и 60 вес.% Al_2O_3) и два типа Al_2O_3 хромсодержащие катализаторы (0,1-8 вес.% Cr) были изучены также методами ЭПР, термогравиметрии и твердофазного ЯМР на ядрах ^{27}Al с вращением под магнитным углом [26]. С помощью ЭПР в данных образцах было обнаружено наличие ионов Cr^{5+} (γ -сигнал) и 2-х типов ионов Cr^{3+} (δ - и β -сигналы); однако их концентрации зависели от природы носителя, содержания хрома и условий предварительной обработки образцов. Содержание ионов Cr^{5+} возрастает с увеличением концентрации оксида алюминия в составе носителя и может быть доведено до максимума при выборе относительно низких концентраций Cr и применении умеренных температур восстановления. Диспергированные ионы Cr^{3+} (δ -сигнал) образуются, как правило, при восстановлении образцов, и их количество возрастает с увеличением концентрации Cr, ростом содержания оксида алюминия в составе носителя и повышением температуры восстановления. На алюмосиликате и оксиде алюминия эти ионы достаточно устойчивы в отношении повторного прокаливания на воздухе. Cr_2O_3 -подобные кластеры (β -сигнал) наблюдаются только на поверхности $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов после их восстановления и повторного прокаливания. Термогравиметрический анализ показывает увеличение силы взаимодействия между Cr и носителем в ряду $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3$. На повторно прокаленных образцах методом ^{27}Al -ЯМР с вращением под магнитным углом было обнаружено подавление интенсивности сигналов ^{27}Al парамагнитными ионами Cr^{3+} . Этот подавляющий эффект был сильнее на $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце, чем на $\text{Cr}/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах, что свидетельствует о том, что ионы Cr^{3+} замещают ионы алюминия, находящиеся в октаэдрических вакансиях решетки носителя [26].

Хроммагниевые катализаторы. По данным КР-спектроскопии, после нанесения 1% CrO_3 на

MgO на его поверхности образуются нестехиометрические соединения, такие как $\text{Mg}_x(\text{CrO}_4)_y$, которые появляются в результате сильного кислотно-основного взаимодействия ионов CrO_4^{2-} с MgO [28]. В отличие от большинства других нанесенных хромсодержащих катализаторов, удельная поверхность которых близка удельной поверхности исходного носителя, удельная поверхность импрегнированного CrO_x/MgO -образца с 1,35 вес.% Cr ($51 \text{ m}^2/\text{г}$) заметно выше удельной поверхности исходного MgO ($16 \text{ m}^2/\text{г}$). Это, по-видимому, связано с процессами гидратации/дегидратации оксида магния [образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при пропитке и последующем превращении его в MgO при термообработке] в процессе приготовления хроммагниевых катализаторов [29].

Природа химической связи оксиднохромовых комплексов с поверхностью минеральных носителей и структура поверхностных монохромат-ионов. Для установления механизма протекания реакций превращения углеводородов на хромоксидных катализаторах существенное значение имеет то, каким образом хроматные комплексы крепятся к поверхности минерального носителя. Поэтому в последние годы большое внимание уделялось вопросам уточнения природы химических связей хромат-ионов с поверхностью подложки. С этой целью, используя метод *in situ* лазерной КР-спектроскопии, авторы работы [30] изучили реакцию изотермического изотопного обмена $^{18}\text{O}_2$ на ^{16}O в оксиде хрома (VI), нанесенного на оксиды циркония, алюминия и титана. Найдено, что реакция изотопного обмена зависит от типа носителя, содержания Cr и температуры процесса. Полного изотопного обмена ^{16}O оксида хрома (VI) на ^{18}O трудно достичь, и для этого требуется несколько последовательных циклов восстановление бутаном-окисление $^{18}\text{O}_2$ при относительно высоких температурах. Эффективность реакции изотермического изотопного обмена возрастает в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$, а также с повышением содержания хрома и температуры реакции.

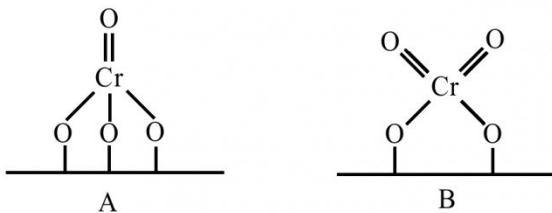


Рис. 5. Молекулярные структуры монохроматных комплексов: A – моно-оксо-комплекс; B – ди-оксо-комплекс [30].

При относительно низких концентрациях хрома (VI) на поверхности оксидных носителей формируются преимущественно монохроматные соединения с тетраэдрически координированными ионами Cr (VI). Теоретически возможны две

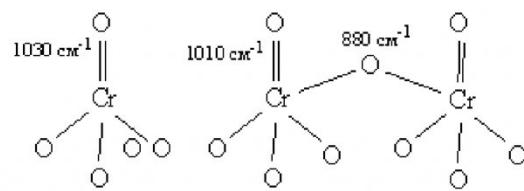


Рис. 6. Схематическое изображение молекулярных оксиднохромовых структур на поверхности ZrO_2 в дегидратированном состоянии; здесь же показаны наблюдаемые значения частот колебаний в КР-спектрах [31].

тетраэдрические конфигурации хромат-ионов: 1) моно-оксо-комpleксы с одной терминальной $\text{Cr}=\text{O}$ -связью и тремя связями $\text{Cr}-\text{O}$ -носитель и 2) ди-оксо-комплексы с двумя терминальными $\text{Cr}=\text{O}$ -связями и двумя связями $\text{Cr}-\text{O}$ -носитель (см. рис. 5). Наблюдаемые изменения полос Раман-сдвигов в КР-спектрах исследуемых нанесенных хромоксидных катализаторов при изотопном замещении кислорода свидетельствуют о формировании преимущественно моно-оксо-комплексов хрома (VI) на поверхности оксидных носителей, причем монохромильные конфигурации сохраняются независимо от степени полимеризации нанесенных хромоксидных структур [30].

Позднее [31] теми же авторами было показано, что аналогичную, т.е. преимущественно моно-оксо-конфигурацию, образуют и нанесенные на оксид циркония оксиды молибдена (VI), вольфрама (VI), ванадия (V), ниobia (V) и рения (VII). Установлено также, что CrO_3 на поверхности ZrO_2 может присутствовать как в виде изолированном, так и в виде полимеризованном состояниях, но в

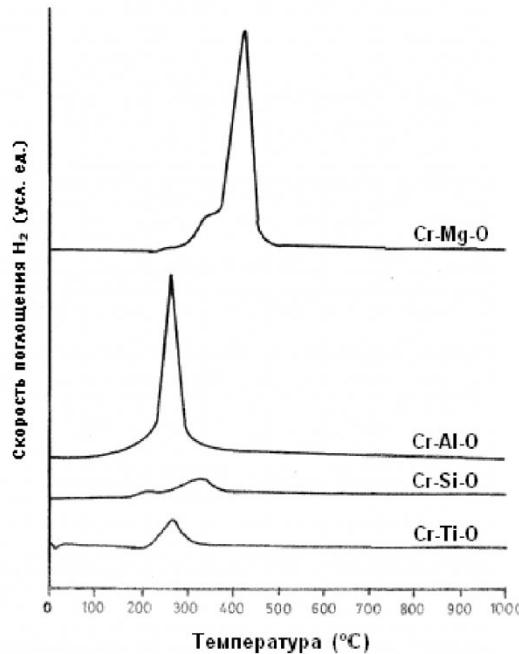


Рис. 7. Кривые температурно-программированного восстановления хромсодержащих катализаторов (10 вес.% Cr_2O_3), нанесенных на различные носители (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 и TiO_2) [33].

обоих случаях с моно-оксо-структурой (рис. 6). Изолированные формы характеризуются КР-полосой при 1030 cm^{-1} , тогда как полимеризованные – полосами при 1010 и 880 cm^{-1} [31].

В работе [32] для характеристики Cr(VI)-оксидных структур, образующихся на поверхности носителей SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в зависимости от содержания Cr и температуры прокаливания, был использован метод КР-спектроскопии в сочетании с квантовохимическими *ab initio*-расчетами модельных структур хромат-иона (с использованием SCF-DFT-методов). Авторы [32] показали, что моно-оксо-конфигурация монохромат-иона, образующаяся при низких содержаниях хрома на поверхности ZrO_2 , характерна также и для низких концентраций Cr_2O_3 на поверхности оксида алюминия и диоксида титана. На поверхности SiO_2 более стабильной является ди-оксо-конфигурация монохромат-иона (имеющего C_s -симметрию) с двумя терминальными Cr=O -группами. На поверхности алюмосиликатного носителя присутствуют как монохромат-ионы, так и полимеризованные хроматные структуры, причем монохромат-ионы прикреплены к силикатной части подложки, а полимерные структуры – к алюмооксидной [32].

Влияние природы носителя на восстанавливаемость нанесенных оксиднохромовых соединений. Влияние природы носителя на свойства нанесенных хромсодержащих катализаторов можно наблюдать по характеру кривых температурно-программированного восстановления образцов. На рис. 7 представлены кривые температурно-программированного восстановления хромсодержащих катализаторов (10 вес.% Cr_2O_3), нанесенных на различные носители (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 и TiO_2) [33].

Значения температур их максимумов пиков восстановления (T_M) составляют: 360 и 429°C (MgO), 268°C ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 208 и 326°C (SiO_2) и 266°C (TiO_2). Наблюдаемые кривые связаны с восстановлением ионов хрома причем хроммагниевый образец содержит наибольшее количество восстанавливаемых соединений кислорода. Анализ кривой ТПВ для образца Cr-Mg-O показывает также, что в хроммагниевом катализаторе имеются два различных хромовых центра, восстанавливаемость которых ниже, чем в алюмохромовом образце. Эти центры можно отнести к ионам хрома, имеющим разную степень дисперсности и различную координационную симметрию. Аналогичным образом, в образце Cr-Si-O проявляются два слабых пика, свидетельствующие о наличии восстанавливающихся центров, содержащих меньшее количество форм удаляемого кислорода. Пики Cr-Ti-оксидного образца практически аналогичны пикам алюмохромового катализатора, но хромтиановый катализатор содержит меньшее количество восстанавливающихся форм кислорода [33]. Согласно данным ТПВ, полученным Черианом и

сотр. [37], восстанавливаемость поверхностных оксидов хрома (T_{\max}) в нанесенных монослойных оксиднохромовых катализаторах снижается в ряду: $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2 < \text{CrO}_x/\text{SiO}_2 < \text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$.

Бенсалем и др. [34] для исследования нанесенных SiO_2 и Al_2O_3 оксиднохромовых катализаторов (0,1-1,2 вес.% Cr) при повышенных температурах в контролируемых условиях проведения реакции впервые применили метод спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ*. Этот метод, включающий использование специально разработанной приставки диффузного отражения, был предложен для изучения кинетики восстановления (с помощью CO) нанесенных оксидов металлов. Было установлено, что восстановление ионов Cr (VI) на оксиде кремния идет быстрее, чем на оксиде алюминия. В обоих случаях суммарный порядок реакции находится в пределах между 2 и 3. Для объяснения кинетики восстановления была разработана кинетическая модель, которая включает 1) активацию поверхности катализаторов при адсорбции CO и 2) последующее восстановление ионов Cr^{6+} с образованием поверхностных карбоксилатов (и, возможно, карбонатов); вторая стадия является лимитирующей для данного процесса. Образующиеся карбоксилаты (карбонаты) далее разлагаются до CO_2 . Кислород в этом процессе поступает из поверхностных хроматных и ди(поли)хроматных структур. В результате, при восстановлении ионов Cr^{6+} количество ионов кислорода в их координационной сфере снижается с образованием незаполненных координационных мест, которые могут использоваться для специфической адсорбции и катализа. Для объяснения различий в скоростях восстановления ионов Cr^{6+} на оксидах кремния и алюминия может быть выдвинуто несколько версий: 1) в то время как на оксиде алюминия при выбранных уровнях содержания хрома образуются только хроматные структуры, на оксиде кремния присутствуют как хроматы, так и дихроматы; 2) связь $\text{Cr}^{6+}\text{---O}$ на оксиде алюминия прочнее аналогичной связи на оксиде кремния; 3) на оксиде алюминия стабилизируются промежуточные состояния окисления хрома, такие как Cr^{5+} и Cr^{3+} , которые могут мигрировать в объем решетки оксида алюминия, где их восстановление значительно затрудняется [34].

Аналогичного рода катализаторы (хромосиликатные и алюмохромовые), содержащие 0,5, 5 и 10 вес.% Cr_2O_3 , были исследованы Заки и сотр. [35] методом температурно-программированного восстановления. Катализаторы готовились добавлением раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ к суспензии носителя в NH_4OH (т.е. осаждение геля гидроксида хрома на поверхности подложки) с последующим прокаливанием импрегнатов при 600°C . При температурно-программированном восстановлении ненанесенного оксида хрома наблюдаются пики при 370

Таблица 3. Отношения $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ в нанесенных оксиднохромовых катализаторах, содержащих 0,1 вес.% Cr, при различных температурах восстановления (по данным количественной спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях) [25]

Катализатор	Отношение $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ после восстановления при температуре		
	300°C	400°C	600°C
$\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2	0,07	0,050
$\text{Cr}/\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$	0,86	1,10	0,76
Cr/SiO_2	1,30	1,34	2,85

и 490°C, обусловленные восстановлением хроматных групп, причем коммерческий $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ не давал пиков поглощения водорода. ТПВ-эксперименты на нанесенных оксиднохромовых катализаторах, вместе с доступной литературной информацией по этой теме, позволили сделать вывод, что на поверхности данных образцов присутствуют хроматные группы в разнообразных формах, обладающие различной степенью устойчивости по отношению восстановлению и гидролизу, причем их количество и особенности структуры зависят от содержания Cr и природы носителя. Наблюданное поглощение водорода было заметно меньшим, чем это следовало ожидать, исходя из данных титрования гидразином избыточного поверхностного кислорода. Различную реакционную способность поверхностных хроматных групп авторы [35] объясняют различиями в поляризуемости металл-кислородных связей в носителе.

Восстановление хромсодержащих катализаторов на основе оксида кремния и алюмосиликата приводит к образованию трех новых форм хрома: октаэдрического Cr^{3+} , октаэдрического Cr^{2+} и псевдотетраэдрического Cr^{2+} [25]. Относительные доли этих восстановленных форм зависят от температуры восстановления. При восстановлении алюмохромовых систем образуются только октаэдрические ионы Cr^{3+} и очень небольшое количество октаэдрических ионов Cr^{2+} . После повторного прокаливания образцов на воздухе отношения хромат/дихромат в них возвращаются к исходным значениям; однако эта реставрация в полной мере наблюдается на оксиде кремния. На оксиде алюминия и алюмосиликате соответственно около одной трети и около двух третей от общего количества ионов хрома сохраняется в виде ионов Cr^{3+} . Чувствительность ионов Cr^{6+} к восстановлению на SiO_2 больше, чем на Al_2O_3 или $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$; на это указывает рост отношения $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$. Восстановление ионов хрома с помощью CO начинается при температурах выше 200°C и приводит к образованию ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} , относительное содержание которых зависит от температуры восстановления и природы носителя. В табл. 3 приведены отношения $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ в нанесенных оксиднохромовых катализаторах, содержащих 0,1 вес.% Cr, на состав поверхностных форм хрома при различных температурах восстановления. Это отношение возрастает

в ряду: $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}/\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}/\text{SiO}_2$ независимо от температуры восстановления [25].

Изучение восстановленных хромалюмосиликатных катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе носителя методами спектроскопии диффузного отражения, КР-спектроскопии и БТСРСП/ДТСРСП-спектроскопии показало [26], что они содержат как ионы Cr^{2+} , так и ионы Cr^{3+} , относительные концентрации которых зависят от свойств носителя и общего содержания хрома: более низкие отношения $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ соответствуют более высоким концентрациям Cr и Al_2O_3 в составе носителя.

Таким образом, анализ литературных данных, приведенных в этом и предыдущих обзорах [1-3], показывает, что при относительно низких содержаниях Cr_2O_3 (ниже уровня монослоистого покрытия поверхности носителя), основные закономерности формирования структуры поверхностных соединений хрома на различных минеральных подложках (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO и др.) аналогичны наблюдаемым при формировании поверхностных структур в молибден- и ванадийсодержащих катализаторах на минеральной основе. Иными словами, молекулярная структура и восстанавливаемость оксосоединений хрома, нанесенных на минеральные носители, определяются не только общим содержанием хрома в образцах, но также кислотно-основными характеристиками самих носителей и степенью взаимодействия с ними нанесенных форм CrO_x ; при этом независимо от типа минеральной подложки, с увеличением степени покрытия ее поверхности оксидом хрома (VI) и повышением температуры прокаливания наблюдается тенденция к усилению агрегации соединений хрома и возрастанию доли более полимеризованных хромсодержащих кислородных комплексов: $\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{Cr}_4\text{O}_{13} \rightarrow \text{CrO}_3$. Однако CrO_3 термически гораздо менее стабилен, чем MoO_3 и V_2O_5 . Поэтому в нанесенных хромсодержащих катализаторах после прокаливания при обычных температурах (500-600°C) свободный оксид хрома присутствует в виде Cr_2O_3 , а не CrO_3 . Структура монохромат-иона (CrO_4^{2-}) на поверхности более основных оксидов (ZrO_2 , Al_2O_3) имеет, как правило, моно-оксо-конфигурацию (т.е. содержит одну двойную связь $\text{Cr}=\text{O}$), тогда как на поверхности более кислотного носителя (SiO_2), монохромат-ион, по-видимому, имеет ди-оксо-конфигурацию (т.е. содержит две

терминальные Cr=O-группы). На некоторых минеральных подложках (особенно Al_2O_3 , CeO_2 и $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$) часть ионов Cr^{3+} может внедряться в решетку носителя с образованием твердых растворов. В случае использования носителей с ярко выраженными основными свойствами (MgO) прокаливание при повышенных температурах приводит также к образованию объемных фаз нестехиометрических хроматов металлов [типа $\text{Mg}_x(\text{CrO}_4)_y$]. Кроме того, структура поверхностных соединений хрома в нанесенных оксиднохромовых катализаторах зависит также от метода

приготовления образцов и природы хромсодержащих прекурсоров. Введение добавок оксидов щелочных металлов в нанесенные оксиднохромовые системы уменьшает кислотность их поверхности и снижает их восстановляемость. При восстановлении нанесенных хромсодержащих систем окисленные $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ -содержащие структуры восстанавливаются до ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , причем соотношение образующихся ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} зависит как от общего содержания хрома в образцах, так и от природы носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление нанесенных оксиднохромовых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 5. С. 66-76.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 19. Фазовый состав, текстура и структура поверхности окисленных алюмохромовых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 6. С. 50-61.
3. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 20. Влияние восстановления и щелочных промоторов на состояние окисления ионов хрома и поверхностные свойства алюмохромовых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 6. С. 61-72.
4. Hardcastle F.D., Wachs I.E. Raman Spectroscopy of Chromium Oxide Supported on Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 : A Comparative Study // J. Mol. Catal. 1988. V. 46. NN 1-3. P. 173-186.
5. Vuurman M.A., Wachs I.E., Stufkens D.J., Oskam A. Characterization of Chromium Oxide Supported on Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , and SiO_2 under Dehydrated Conditions // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. N 2. P. 209-227.
6. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M.C., Indovina V. Propane Dehydrogenation on Chromia/Silica and Chromia/Alumina Catalyst // J. Catal. 1994. V. 148. N 1. P. 36-46.
7. De Rossi S., Casaleotto M.P., Ferraris G., Cimino A., Minelli G. Chromia/Zirconia Catalysts with Cr Content Exceeding the Monolayer. A Comparison with Chromia/Alumina and Chromia/Silica for Isobutane Dehydrogenation // Appl. Catal. A. 1998. V. 167. N 2. P. 257-270.
8. Brückner A. Monitoring Transition Metal Ions (TMI) in Oxide Catalysts during (Re)action: The Power of Operando EPR // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 4461-4472.
9. Cutrufello M.G., De Rossi S., Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V. Preparation, Characterisation and Activity of Chromia-Zirconia Catalysts for Propane Dehydrogenation // Thermochim. Acta. 2005. V. 434. NN 1-2. P. 62-68.
10. Sohn J.R., Ryu S.G. Redox and Catalytic Behaviors of Chromium Oxide Supported on Zirconia // Catal. Lett. 2001. V. 74. NN 1-2. P. 105-110.
11. Hoang D.L., Lieske H. Temperature-Programmed Reduction Study of Chromium Oxide Supported on Zirconia and Lanthana-Zirconia // Thermochim. Acta. 2000. V. 345. P. 93-99.
12. Hoang D.L., Farage S., Dittmar A., Trunschke A., Lieske H., Martin A. Studies on $\text{CrO}_x/\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Catalysts Modified by Mg // Catal. Lett. 2006. V. 112. NN 3-4. P. 173-180.
13. Deng S., Li H., Li S., Zhang Y. Activity and Characterization of Modified $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nano-Composite Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO_2 // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 268. NN 1-2. P. 169-175.
14. Indovina V. Supported Oxides: Preparation, Characterization and Catalytic Activity of $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$, $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ and VO_x/ZrO_2 // Catal. Today. 1998. V. 41. NN 1-3. P. 95-109.
15. Rao T.V.M., Deo G., Jehng J.-M., Wachs I.E. In Situ UV-Vis-NIR Diffuse Reflectance and Raman Spectroscopy and Catalytic Activity Studies of Propane Oxidative Dehydrogenation over Supported $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ Catalysts // Langmuir. 2004. V. 20. N 17. P. 7159-7165.
16. Jia M., Hong D.-Y., Chang J.-C., Vislovskiy V.P., Yoo J.S., Park S.-E. Oxidative Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide over Supported Chromium Oxide Catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. 2004. V. 153. P. 339-342.
17. Gaspar A.B., Dieguez L.C. Distribution of Chromium Species in Catalysts Supported on $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Performance in Dehydrogenation // J. Catal. 2003. V. 220. N 2. P. 309-316.
18. Deng S., Li H., Li S., Zhang Y. Activity and Characterization of Modified $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nano-Composite

- Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO₂ // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 268. NN 1-2. P. 169-175.
19. Scharf U., Schneider H., Baiker A., Wokaun A. Chromia Supported on Titania .III. Structure and Spectroscopic Properties // J. Catal. 1994. V. 145. N 2. P. 464-478.
20. Yim S.D., Nam I.-S. Characteristics of Chromium Oxides Supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the Decomposition of Perchloroethylene // J. Catal. 2004. V. 221. N 2. P. 601-611.
21. Грицков А.М., Швец В.А., Казанский В.Б. Исследование состояния ионов хрома в окисленных хромсиликатных катализаторах методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1342-1345.
22. Миколайчук В.В., Стох Е., Плюто Ю.В., Чуйко А.А. Структура хромоксидного слоя на поверхности дисперсного кремнезема // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 3. С. 527-530.
23. Gaspar A.B., Martins R.L., Schmal M., Dieguez L.C. Characterization of Cr²⁺ and Ethylene Polymerization on Cr/SiO₂ Catalysts // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 169. N 1. P. 105-112.
24. Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Schoonheydt R.A. A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopic Study of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 18. P. 4756-4763.
25. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A., Jehng J.-M., Wachs I.E., Cho S.J., Ryoo R., Kijlstra S., Poels E. Combined DRS-RS-EXAFS-XANES-TPR Study of Supported Chromium Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91 P. 3245-3253.
26. Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Grobet P.J., Schoonheydt R.A. Redox Behavior and Dispersion of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 1. P. 320-326.
27. Weckhuysen B.M., Verberckmoes A.A., De Baets A.R., Schoonheydt R.A. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: A Self-Modeling Mixture Analysis // J. Catal. 1997. V. 166. N 2. P. 160-171.
28. Kim D.S., Wachs I.E. Surface Chemistry of Supported Chromium Oxide Catalysts // J. Catal. 1993. V. 142. N 1. P. 166-171.
29. Grabowski R., Grzybowska B., Słoczyński J., Wcisło K. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Supported Chromia Catalysts // Appl. Catal. A. 1996. N 1-2. P. 335-341.
30. Weckhuysen B.M., Wachs I.E. In Situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: ¹⁸O₂-¹⁶O₂ Isotopic Labeling Studies // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 15. P. 2793-2796.
31. Weckhuysen B.M., Jehng J.-M., Wachs I.E. In situ Raman Spectroscopy of Supported Transition Metal Oxide Catalysts: ¹⁸O₂-¹⁶O₂ Isotopic Labelling Studies // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 31. P. 7382-7387.
32. Dines T.J., Inglis S. Raman Spectroscopic Study of Supported Chromium (VI) Oxide Catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 1320-1328.
33. Jibril B.Y. Propane Oxidative Dehydrogenation over Chromium Oxide-Based Catalysts // Appl. Catal. A. 2004. V. 264. N 2. P. 193-202.
34. Bensalem A., Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. In Situ Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Kinetics of the Reduction Process with Carbon Monoxide // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 15. P. 2824-2829.
35. Zaki M.I., Fouad N.E. Bond G.C., Tahir S.F. Temperature-Programmed Reduction of Calcined Chromia-Coated Alumina and Silica Catalysts: Probing Chromium (VI)-Oxygen Species // Thermochim. Acta. 1996. V. 285. N 1. P. 167-179.
36. Wilson P., Madhusudhan Rao P., Viswanath R.P. Thermoanalytical Investigations on Supported Chromia Catalysts // Thermochim. Acta. 2003. V. 399. N 1-2. P. 109-120.
37. Cherian M., Someswara Rao M., Hirt A.M., Wachs I.E., Deo G. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Chromia Catalysts: Influence of Oxide Supports and Chromia Loading // J. Catal. 2002. V. 211. N 2. P. 482-495.
38. Hakuli A., Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I. Dehydrogenation of i-Butane on CrO_x/SiO₂ Catalysts // J. Catal. 1999. V. 184. N 2. P. 349-356.
39. Kumar M.S., Hammer N., Rønning M., Holmen A., Chen D., Walmsley J.C., Øye G. The Nature of Active Chromium Species in Cr-Catalysts for Dehydrogenation of Propane: New Insights by Comprehensive Spectroscopic Study // J. Catal. 2009. V. 261. N 1. P. 116-128.

□ Авторы статьи :

Петров

Иван Яковлевич
- канд.хим. наук, научный сотр. лаборатории физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН
e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов

Борис Григорьевич
- докт. хим. наук, проф. каф.
химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ
Тел. 3842-58-60-39