

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

23. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ОК- СИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Настоящая статья является продолжением серии обзоров по структуре и свойствам нанесенных хромсодержащих катализаторов [1-5], и в ней рассмотрены каталитические свойства нанесенных оксиднохромовых систем в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов.

Как было отмечено нами ранее [6,7], вследствие термодинамических ограничений и трудностей с аппаратурным оформлением процесса, реализация в промышленном масштабе обычного (неокислительного) дегидрирования углеводородов часто бывает крайне невыгодным мероприятием с экономической точки зрения. Во многих случаях более перспективным представляется осуществление реакции дегидрирования в присутствии акцептора водорода (кислорода, диоксида углерода и др.), что может решить сразу три основные проблемы неокислительного дегидрирования [8]:

1. Преодоление термодинамических ограничений (присутствие кислорода позволяет сделать реакцию практически необратимой).

2. Разрешение проблем, связанных с эндотермичностью стадии дегидрирования (в присутствии кислорода реакция становится экзотермичной, и это дает возможность проводить ее в практически автотермическом режиме).

3. Снижение отложения кокса на поверхности катализатора (присутствие кислорода значительно подавляет образование кокса за счет непрерывного сгорания его уже в момент образования).

И хотя одновременно с устранением вышеуказанных недостатков возникает ряд дополнительных технологических проблем (трудности с отводом избыточного тепла и регулированием селективности процесса, воспламеняемость реакционных смесей и возможность выхода реакции из-под контроля и т.д.), технологии процессов окислительного дегидрирования углеводородов непрерывно совершенствуются и получают все более широкое распространение [8].

Отметим сразу, что хромсодержащие композиции в процессах окислительного дегидрирования используются значительно реже, чем в процессах неокислительного дегидрирования. Одними из главных причин этому являются относительно высокий выход продуктов полного окисления (CO_x) и более низкая селективность нанесенных оксиднохромовых систем при парциальном окислении углеводородов (по сравнению с нанесенными ванадий-, молибденсодержащими катализаторами и другими оксидными композициями). Но, несмотря на эти очевидные недостатки, в последнее время нанесенные оксиднохромовые системы достаточно интенсивно исследовались многими авторами в самых различных реакциях окислительного дегидрирования, и при этом наибольшее внимание уделялось процессам окислительного превращения низкомолекулярных парафинов состава $\text{C}_2\text{-C}_4$ [8-34]. Показатели активности некоторых нанесенных хромсодержащих катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования различных парафиновых углеводородов (с использованием кислорода в качестве окисляющего агента) приведены в табл. 1.

Ненанесенный оксид хрома (III). Ненанесенный Cr_2O_3 в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов значительно активнее ненанесенного оксида ванадия (V). Так, при окислительном дегидрировании этана в этилен ненанесенный Cr-O-катализатор проявляет заметную активность уже при 250°C [9]. При соотношении $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 0,33$ и объемном времени контакта $\sim 0,24 \text{ г}\cdot\text{сек}/\text{см}^3$, общая степень конверсии этана в присутствии данного катализатора составляет 0,11 при селективности 0,91; с ростом температуры в реакционной системе до 400°C степень превращения этана возрастает до 0,3, а селективность по этилену снижается до 0,75. Однако, если вместо O_2 в качестве оксиданта в данной реакции использовать CO_2 , то селективность по этилену на оксиде хрома (III) может превышать 0,95 [9]. Установлено [10], что активность ненанесенного (объемного) Cr_2O_3 в реакциях окислительного дегидрирования парафинов заметно ниже активности нанесенного оксида хрома (III), но выше активности нанесенного оксида ванадия (V).

Таблица 1. Каталитические свойства нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов (по данным [11,12,14,17-20,28,31-33])

Катализатор	Реакция	Условия реакции		Выход	Селективность (%)
		Температура (°C)	Объемная скорость (ч ⁻¹)		
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Этан → этилен	250		Конверсия C ₂ H ₆ ~10,0%	~1,0
10% Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂				Конверсия C ₂ H ₆ ~80,0%	70,0
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Пропан → пропилен	250		Конверсия C ₃ H ₈ ~10,0%	8,0
10% Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃		450	75 см ³ /мин; P = 1,0 бар	Конверсия C ₃ H ₈ ~19,0%	61,0
19% Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃		450		Конверсия C ₃ H ₈ ~16,7%	54,1
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	n-Бутан → бутилен	250		Конверсия n-C ₄ H ₁₀ ~10,0%	8,0
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Изобутан → изобутилен	250		6,0 вес.%	
K ₂ O-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		200-400		~ 9,0 вес.%	70,0
CaO-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃				Конверсия изо-C ₄ H ₁₀ ~7,0%	57,0
10% CrO _x /SiO ₂ (SBA-15)	Изобутан → изобутилен	540	50 см ³ /мин; мольное соотношение C ₄ H ₁₀ :O ₂ : N ₂ =2:4:44	11,0 вес.%	79,0
Cr ₂ O ₃ /TiO ₂		300		~ 9,0 вес.%	70,0
Cr ₂ O ₃ /CeO ₂		270		8,0 вес.%	60,0

сенных Cr₂O₃/Al₂O₃-катализаторов. Правда, по данным [11], в окислительном дегидрировании изобутана ненанесенный оксид хрома (III) оказался более активным (хотя и менее селективным), чем алюмохромовые катализаторы, и эти различия, по мнению Гжибовской и сотр. [11], обусловлены особенностями поверхностной структуры алюмохромовых систем (более низкая кислотность, более высокая энергия связи кислорода с поверхностью АХ-образцов и более низкая скорость его хемосорбции по сравнению с аналогичными показателями для объемного Cr₂O₃).

Алюмохромовые катализаторы. В присутствии алюмохромовых систем для реакций окислительного дегидрирования парафинов наблюдаются практически те же закономерности, что и в процессах неокислительного дегидрирования углеводородов. В работе Чериана и сотр. [10] была исследована активность нанесенных АХ-катализаторов в реакции окислительного дегидри-

рования пропана. Причем в этих катализаторах варьировались как уровень содержания (5-20 вес.% Cr₂O₃) и природа исходного прекурсора оксида хрома [Cr(NO₃)₃·9H₂O и (NH₄)₂Cr₂O₇], так и удельная поверхность алюмооксидного носителя (134 и 201 м²/г). Образцы готовились методом «сухой» пропитки с последующими сушкой (110°C, 8 ч и затем при 250°C, 8 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) на воздухе. Уровень монослойного покрытия поверхности носителя наблюдался при ~ 9 мкмоль Cr/m². При содержаниях хрома ниже этого уровня в исследуемых образцах образовывались одни и те же поверхностные соединения хрома, независимо от природы хромовых прекурсоров и удельной поверхности носителя. Авторы [10] установили, что нанесенные оксиднохромовые катализаторы активны в окислительном дегидрировании пропана, а пропилен – основной продукт данной реакции. Как и в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов,

активность и селективность АХ-систем при окислительном дегидрировании C_3H_8 возрастала с увеличением содержания хрома до уровня монослойного покрытия и затем снижалась при более высоких концентрациях Cr_2O_3 . Эффективность каждого поверхностного соединения хрома на оксиде алюминия в окислительном дегидрировании пропана, выраженная в числах оборота, не зависела от содержания оксида хрома для монослойных катализаторов. По-видимому, лишь определенная постоянная доля поверхностных соединений хрома является активной в исследуемой реакции. Эта постоянная доля активных компонентов алюмохромовых катализаторов представлена полимерными оксиднохромовыми структурами. Неактивная часть представляет собой мономерные соединения хрома, которые не способны восстанавливаться в ходе реакции [10].

Несмотря на более высокую активность в процессе окислительного дегидрирования пропана при $450^{\circ}C$, по селективности в образовании пропилена алюмохромовые катализаторы (54,1%) уступают алюмованадиевым (66,1%), главным образом, за счет значительного выхода продуктов полного окисления C_3H_8 (CO_x) [12]. Одной из причин таких различий авторы [12] считают меньшую прочность связи $Me-O$ в алюмохромовых системах. Но это, по-видимому, – далеко не единственное объяснение более высокой эффективности алюмованадиевых систем в данном процессе. Следует также учитывать прочность связи углеводорода с поверхностью катализатора, дисперсность активного компонента, влияние продуктов реакции (в частности, H_2O) на активность катализатора в основной реакции и т.д.

Влияние природы носителя при окислительном дегидрировании углеводородов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах. Исследование реакционной способности в реакции окислительного дегидрирования пропана показало [13-17], что активность и селективность по пропилену у нанесенных оксиднохромовых катализаторов зависит не только от состава катализатора, но и от типа используемого носителя. Наивысшая активность была получена на образце Cr_2O_3/Al_2O_3 , поскольку на оксиде алюминия диспергировалось наибольшее количество оксида хрома [13]. Селективность по пропилену при монослойных уровнях покрытия для Cr_2O_3/Al_2O_3 - и Cr_2O_3/TiO_2 -образцов была примерно одинакова, так как при этих поверхностных концентрациях нанесенного компонента поверхностные центры самих носителей, ответственные за разложение пропилена, не доступны. Совершенно другая картина имеет место в случае Cr_2O_3/SiO_2 и $Cr_2O_3/SiO_2-Al_2O_3$ -катализаторов, где значительная доля поверхности носителя открыта для протекания реакций разложения пропилена, что проявляется в более низкой селективности указанных образцов по C_3H_6 . При этом удельная активность

поверхностных оксидных соединений хрома, выраженная в числах оборота, снижается в ряду: $Cr_2O_3/TiO_2 \sim Cr_2O_3/SiO_2 > Cr_2O_3/SiO_2-Al_2O_3 \geq Cr_2O_3/Al_2O_3$. Однако значения чисел оборота не зависят от степени покрытия конкретного носителя оксидом хрома. Постоянство значений чисел оборота при увеличении степени покрытия поверхности носителя вплоть до монослойного уровня свидетельствует о том, что только один поверхностный центр хрома требуется для осуществления реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен. Согласно данным ТПВ, полученным Черианом и сотр. [13], восстановляемость поверхностных оксидов хрома, определяемая по значению максимума температуры восстановления (T_{max}), в нанесенных монослойных оксиднохромовых катализаторах снижается в ряду: $CrO_x/TiO_2 < CrO_x/SiO_2-Al_2O_3 \sim CrO_x/Al_2O_3 < CrO_x/SiO_2$.

Эта последовательность никак не коррелирует с вышеприведенной последовательностью дегидрирующей активности данных образцов.

Таким образом, мы видим, что для разных типов нанесенных оксиднохромовых катализаторов имеются существенные различия как в изменениях значений чисел оборота, так и в восстановляемости. В частности, восстановляемость, по-видимому, – не единственный фактор, определяющий активность поверхностных оксиднохромовых соединений. Принимая во внимание количество диспергированного оксида хрома на различных носителях, авторы [13] делают вывод о том, что Cr_2O_3/TiO_2 -катализаторы – наиболее подходящие среди исследованных образцов для реакции окислительного дегидрирования пропана.

Влияние природы носителя ($\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , SiO_2 и MgO) и состава сырья на активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов ($Cr-Al-O$, $Cr-Ti-O$, $Cr-Si-O$ и $Cr-Mg-O$) в реакции окислительного дегидрирования пропана изучено также в работе Джибрила [14]. Было найдено, что в присутствии образца с 19 вес.% оксида хрома на оксиде алюминия степень конверсии пропана при $450^{\circ}C$ составляла 16,7%, а селективность по C_3H_6 – 54,1%. Степень дисперсности соединений хрома на Al_2O_3 выше, чем на других исследованных носителях. Вероятно, это обеспечивает более высокую активность алюмохромовых катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана по сравнению с другими нанесенными оксиднохромовыми системами.

На рис. 1 представлены распределения продуктов окислительного дегидрирования пропана при одинаковых степенях превращения C_3H_8 (8,5 вес.%) на катализаторах, содержащих 10 вес.% оксида хрома на различных носителях. Катализатор $Cr-Mg-O$ обладает селективностью по олефинам (пропилену и этилену), равной 31,4%; остальные образцы показывают значения селективности порядка 42,0%. Селективности по пропилену из-

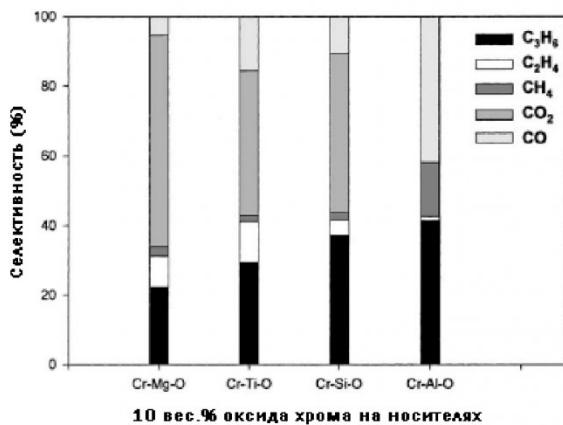


Рис. 1. Распределение продуктов окислительного дегидрирования пропана на катализаторах, содержащих 10 вес.% оксида хрома на различных носителях при одинаковых степенях превращения $C_3H_8 - 8,5$ вес.% [14].

меняются в широком диапазоне от 23% (для Cr-Mg-O) до 41% (для Cr-Al-O). Cr-Ti-O проявляет наивысшую селективность по этилену – 11,7%. Распределение CO_x также меняется. Катализаторы Cr-Mg-O, Cr-Ti-O и Cr-Si-O проявляют более высокую селективность по CO_2 , чем по CO , тогда как Cr-Al-O имеет крайне низкую селективность по CO_2 . Это может быть связано с различиями в дисперсности активного компонента на носителе. Различные носители требуют различного количества оксида хрома для достижения уровня монослоиного покрытия их поверхности. Для $\gamma-Al_2O_3$ это количество составляет около 12 вес.%, тогда как для других материалов требуются меньшие его количества [14]. Распределения продуктов реакции не коррелируют с восстановляемостью образцов, что видно из значений максимумов кривых температурно-программированного восстановления (T_m) (рис. 2). На основании этого автор [14] полагает, что прочность связи кислорода с носителем не является основным фактором, определяющим селективность исследуемых катализаторов, содержание активного компонента в кото-

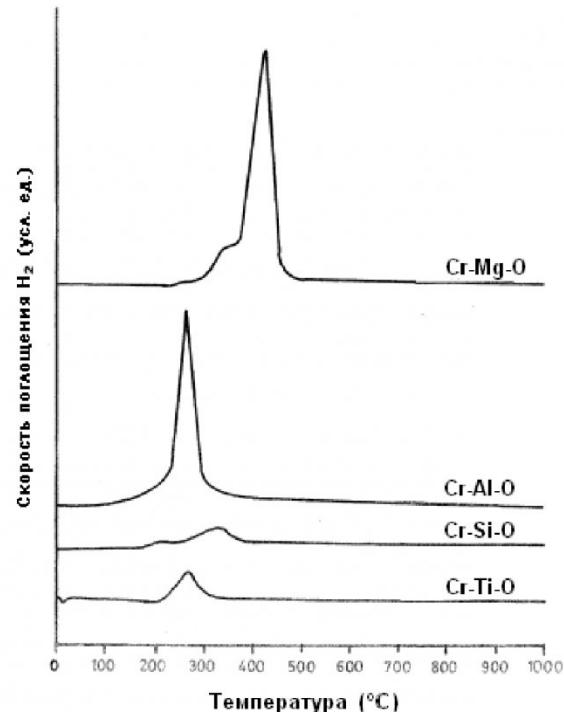


Рис. 2. Кривые температурно-программированного восстановления хромсодержащих катализаторов (10 вес.% Cr_2O_3), нанесенных на различные носители (MgO , $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 и TiO_2) [14].

рых больше, чем требуется для достижения монослоиного покрытия. Избыточный оксид хрома на поверхности других носителей может способствовать образованию больших количеств кристаллического Cr_2O_3 , что, в свою очередь, будет приводить к росту селективности по CO_x , как это характерно для ненанесенного Cr_2O_3 .

Установлено, что скорости расхода пропана и образования пропилена в реакции окислительного дегидрирования пропана сильно зависят от парциального давления кислорода. Полученное уравнение для скорости реакции было проверено на сходимость с выражениями для скорости в рамках моделей Лэнгмюра-Хиншельвуда и Или-Ридила; в последнем случае было получено лучшее согласие с экспериментальными данными.

По мнению Джибрила [14], схему процесса окислительного дегидрирования пропана можно представить в виде следующего набора последовательно-параллельных реакций (см. рис. 3).

В попытке выбрать оптимальный состав катализатора Аль-Захрани и др. [15] изучили влияние содержания хрома, природы носителя и хромового

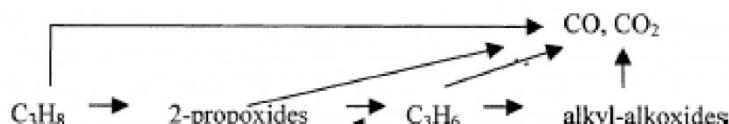


Рис. 3. Схема реакции окислительного дегидрирования пропана на нанесенных оксиднохромовых катализаторах по Джибрилу [14].

прекурсора, а также условий проведения реакции, на активность нанесенных оксиднохромовых образцов в процессе окислительного дегидрирования пропана ($T = 350\text{--}500^\circ\text{C}$, $P = 1.0$ бар, скорость подачи сырья - $75 \text{ см}^3/\text{мин}$). Содержание хрома на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ варьировали в пределах от 0.1 до 20 вес.%. При 450°C и содержании хрома ~ 10 вес.% была достигнута степень конверсии пропана $\sim 19\%$. Среди исследованных носителей (MgO , TiO_2 , SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) наилучшими характеристиками обладал катализатор на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а среди изученных прекурсоров [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCr_2O_7 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2\text{SO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and CrO_3] наилучшие показатели были достигнуты при использовании нонагидрата нитрата хрома. Для Cr-Al-O-катализатора, содержащего 10 вес.% хрома, максимальная селективность по пропилену составила 61% при выходе $\text{C}_2\text{H}_4 \sim 18\%$. Причем если в свежепрокаленном Cr-Al-O-катализаторе, содержащем 10 вес.% хрома, методами РФА, ТПВ и РФЭС были обнаружены как ионы Cr^{3+} , так и ионы Cr^{6+} , то в отработанном катализаторе преобладали, в основном, ионы Cr^{3+} [15].

Как и в бескислородном дегидрировании, высокой эффективностью в окислительном дегидрировании углеводородов отличаются хромциркониевые катализаторы. Так, Фликом и Хуффом [18] показано, что на катализаторе состава 10 вес.% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (монолит) в окислительном дегидрировании этана селективность по C_2H_4 составляет 70% при степени конверсии C_2H_6 – до 80%. Причем эти значения достигаются при очень коротких (по сравнению с таблетками $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и керамикой, покрытой Cr_2O_3 или Pt- Cr_2O_3) временах контакта с катализатором (миллисекунды).

Основными продуктами реакции при окислительном дегидрировании пропана на хромциркониевых системах являются пропилен, CO и CO_2 [19]. Интересно, что показатели каталитической активности, выраженной в молях превращенного C_3H_8 на грамм катализатора в секунду, для образцов состава 6% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ и 3% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ близки по величине, а селективность по пропилену (33–39%) не зависит от отношения $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$. Это согласуется с равным количеством молекулярно диспергированных форм хрома, присутствующих в обоих катализаторах. Но число оборота у катализатора состава 6% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ меньше, чем у образца состава 3% $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$, вследствие отсутствия в последнем кристаллов Cr_2O_3 , которые сравнительно малоактивны в окислительном дегидрировании пропана [19].

В реакции окислительного дегидрирования пропана исследовалась также активность оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на кремнезем (при $300\text{--}550^\circ\text{C}$) [34]. Концентрация Cr в них варьировалась от 0,5 до 6,0 вес.%. Данные РФЭС и спектроскопии диффузного отражения показывают наличие во всех материалах соедине-

ний Cr с двумя различными состояниями окисления: Cr(III) и Cr(VI). После стадии пропитки текстурные параметры мезопористого оксида кремния MCM-41 практически не меняются. Эти катализаторы активны в окислительном дегидрировании пропана уже при температуре 300°C . Активность и селективность исследуемых катализаторов коррелируют с присутствием в их составе высокодиспергированных соединений Cr(III), увеличиваясь с повышением температуры реакции. Так, катализатор с наивысшим содержанием Cr, не имеющий в своем составе кристаллического Cr_2O_3 (1.5Cr-MCM), является наиболее активным для данной реакции [34].

Помимо пропана, нанесенные хромсодержащие катализаторы довольно интенсивно исследовались и в процессе окислительного дегидрирования изобутана. Окислительное дегидрирование изобутана представляет собой более дешевый и экологически чистый способ получения изобутилена. Как и в случае окислительного дегидрирования пропана, основными продуктами при окислительном дегидрировании изо- C_4H_{10} на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах (1-50 ат. Cr/ nm^2 , $T = 250^\circ\text{C}$) являются олефин (изобутилен), CO и CO_2 [11]. При увеличении степени конверсии изо- C_4H_8 от 2 до 14% селективность реакции по изо- C_4H_8 снижается с 58-75% до 30-45%, селективность по CO_2 падает с 20-40% до 40-60%, а селективность по CO незначительно повышается – от $\sim 7\%$ до $\sim 9\%$. Как общая начальная активность в реакции окислительного дегидрирования изобутана, так и селективность по изобутилену, заметно возрастают с увеличением концентрации Cr до примерно 10 атомов Cr/ nm^2 , и эти значения лишь слегка изменяются при более высоких содержаниях хрома. При этом величины чисел оборота, отнесенные к соединениям Cr^{6+} (особенно к водорастворимым соединениям Cr^{6+}), в широком интервале содержаний хрома (2-50 атомов Cr/ nm^2) подвергаются лишь незначительным изменениям. Это указывает на то, что диспергированные соединения Cr^{6+} участвуют в формировании активных центров окислительного дегидрирования изобутана [11].

В работе [16] исследовано влияние природы носителя (Al_2O_3 , MgO , TiO_2 и SiO_2), прекурсора катализатора ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CaCr}_2\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$, CrO_3 , $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и оксида промотора металла (M) на активность в реакции окислительного дегидрирования изобутана нанесенных бинарных смесях типа Cr-M-O/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (где M = V, Ni, Co, Mo, W, Ho, La, Li или Bi). Найдено, что активность исследуемых катализаторов (по выходу изобутилена при 250°C в скобках) снижается в ряду: Cr-M-O (3.4%) = Cr-Si-O (3.4%) < Cr-Ti-O (4.5%) < Cr-Al-O (6.0%). При этом свойства образцов сильно зависят от типа используемого прекурсора хрома. Так, катализатор состава 10 вес.% Cr-Al-O, полученный на ос-

нове $K_2Cr_2O_7$ и $CrK(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, характеризовался наименьшими выходами изобутилена (0.14 и 0.3%, соответственно). Частичное замещение ионов хрома на ионы никеля и вольфрама способствовало небольшому росту селективности по изобутилену (~ на 6%) при сопоставимых степенях конверсии изобутана, а замещение хрома другими металлами приводило к аналогичным или меньшим по величине значениям селективности (по сравнению с базовым составом катализатора). Таким образом, показатели активности нанесенных хромоксидных катализаторов в данной реакции можно заметно улучшить путем выбора подходящего носителя, прекурсора активного компонента или различных промотирующих добавок [16].

В работе Слочиньски и сотр. [17] методом гравиметрии в интервале температур 523–623 К исследована адсорбция кислорода на оксидах хрома, нанесенном на $\gamma-Al_2O_3$ и TiO_2 (анатаз), и на ненанесенном оксидах хрома в аморфной и кристаллической формах. Для всех исследованных катализаторов равновесная величина поглощения кислорода при $p \rightarrow \infty$ была одинаковым, тогда как скорость адсорбции O_2 была различной, возрастающей в ряду: $CrO_x/Al_2O_3 < CrO_x/TiO_2 < Cr_2O_3$ (аморф.) $< Cr_2O_3$ (крист.). Результаты измерений каталитической активности вышеуказанных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования изобутана показали, что в аналогичной последовательности увеличивается и степень превращения $i-C_4H_{10}$, однако для селективности данных образцов по изобутилену наблюдается обратная зависимость. В случае нанесенных оксиднохромовых катализаторов наблюдались более высокие значения селективности, чем для образцов ненанесенного оксида хрома, при этом величины констант скорости в реакции окислительного дегидрирования изобутана зависели от степени превращения $i-C_4H_{10}$. Эти различия авторы [17], исходя из данных ТПВ и ТПД, объясняют более низкой степенью покрытия поверхности нанесенных оксиднохромовых катализаторов кислородом при стационарном уровне их активности в исследуемой реакции.

В работе группы китайских исследователей [28] мезопористый кремнезем (SBA-15) и хромсиликатные катализаторы на его основе (1–12 вес.% $CrO_x/SBA-15$) готовились соответственно темплатным гидротермальным синтезом с использованием трехблочного сополимера P123 и последующей «сухой» пропиткой полученного носителя. Материалы характеризовались рядом аналитических методов исследования, а их каталитическая активность изучалась в реакции окислительного дегидрирования изобутана. Было найдено, что с ростом содержания хрома морфология SBA-15 постепенно менялась от длинных взаимосвязанных цепочек до коротких банано-подобных стержней и, наконец, до сфер с червячными дырками. Результаты исследований методами КР- и РФЭ-спектроскопии показывают, что поверхностные

соединения Cr представляют собой главным образом ионы Cr^{6+} в моно- и полихроматных структурах с небольшой частью ионов Cr^{3+} , обусловленной образованием $\alpha-Cr_2O_3$. Изучение методом температурно-программированного восстановления продемонстрировало, что катализаторы с содержанием оксида хрома 6–10 вес.% восстанавливаются легче. Катализатор состава 10 вес.% $CrO_x/SBA-15$ показал наивысшую активность (при 540°C выход C_4 -олефинов составил 11% при 79%-ой селективности по C_4 -олефинам). При поверхностной концентрации $Cr = 1.05\text{--}1.43$ Cr-атом/ nm^2 покрытие поверхности SBA-15 составляет 1 монослой. Авторы делают вывод, что высокая активность оксиднохромовых катализаторов на основе SBA-15 в окислительном дегидрировании изобутана обусловлена следующими факторами: (i) присутствие активных ионов Cr^{6+} в моно- и полихроматных структурах, (ii) повышенная окислительно-восстановительная активность соединений Cr и (iii) высокая дисперсность CrO_x на банано-подобных стержнях высокоупорядоченного мезопористого SBA-15 [28].

Влияние щелочных промоторов на дегидрирующую активность хромсодержащих катализаторов. Грабовски и сотр. [20] исследовали реакцию окислительного дегидрирования изобутана на оксиднохромовых системах, нанесенных на различные минеральные носители (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и MgO), не промотированные и промотированные калием ($K/Cr = 0,1$). Найдено, что нанесенный оксид хрома активен в окислительном дегидрировании изобутана при относительно низких температурах (200–400°C), причем общая активность и селективность по изобутилену зависят от природы носителя и присутствия калия. Удельная активность соединений хрома на различных носителях при 300°C снижается в ряду: $TiO_2 > ZrO_2 \sim Al_2O_3 > SiO_2 > MgO$, а для промотированных калием ($K/Cr = 0,1$) образцов уменьшение активности происходит в следующем порядке: $KTiO_2 > KZrO_2 \sim KA1_2O_3 > KSiO_2 \sim KMgO$. Наивысшие селективности по изобутилену (~ 70% при 5%-ой конверсии) и выходы изобутилена (~ 9%) были получены для образцов CrO_x/TiO_2 (на основе низкоповерхностного анатаза) и промотированного калием CrO_x/Al_2O_3 [20].

В работе Нери и др. [33] исследована реакция окислительного дегидрирования изобутана в присутствии нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$ оксиднохромовых катализаторов, промотированных Ca. Методами химического анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с элементным анализом, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях, температурно-программированного восстановления и микрокалориметрии адсорбированного NH_3 было изучено влияние содержания Ca на микроструктурные свойства исследуемых катализаторов. На их поверхности были обнаружены как со-

единения Cr^{3+} и Cr^{6+} , диспергированные на оксиде алюминия, так и объемные кристаллиты $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and CaCrO_4 . Было установлено, что относительное содержание различных форм хрома зависит от концентрации Са. С ростом содержания Са, вследствие предпочтительного образования объемных хроматов, снижается отношение $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$. Кроме того, концентрация Са влияет также на восстановливаемость соединений Cr^{6+} и на распределение кислотных центров на поверхности хромодержащих катализаторов. В присутствии добавок кальция в количестве < 2 вес.% каталитическая активность образцов в реакции окислительного дегидрирования изобутилана повышается, а при более высоких содержаниях Са – падает. Селективность по изобутилену изменяется аналогичным образом, показывая максимум (~ 57%) при степени конверсии изобутилана 7% на образце, промотированном 2 вес.% кальция. Представленные данные показывают, что активность и селективность исследуемых катализаторов по изобутилену обусловлены высокодисперсными соединениями Cr^{6+} , локализованными на поверхности оксида алюминия, тогда как объемные хроматы менее активны и приводят, в основном, к образованию CO_x . На основании микроструктурных и каталитических данных было предположено, что щелочной промотор играет различную роль в зависимости от соотношения Ca/Cr . Помимо влияния на поверхностную кислотность, добавки кальция приводят также к увеличению количества высокодисперсных соединений Cr^{6+} при низких отношениях Ca/Cr , что улучшает каталитические свойства исследуемых образцов, тогда как при высоких отношениях Ca/Cr кальций действует уже как каталитический яд, способствующий формированию менее активных и менее селективных объемных хроматов [33].

Окислительное дегидрирование углеводородов в присутствии CO_2 в качестве окисляющего агента. Как и в случае нанесенных оксидно-ванадиевых катализаторов, более высоких селективностей по олефинам при окислительном дегидрировании алканов можно добиться при использовании более мягких (по сравнению с кислородом) оксидантов (CO_2 , NO_x и др.). В частности, в работах японских исследователей [21-24] изучено влияние диоксида углерода на дегидрирование этана в этилен и пропана в пропилен на ряде Cr_2O_3 -катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , активированный уголь и SiO_2 . Было установлено [21], что в реакции дегидрирования C_3H_6 диоксид углерода оказывает промотирующее влияние только в случае Cr_2O_3 -катализаторов, нанесенных на SiO_2 , что проявлялось в увеличении выхода пропилена и уменьшении степени дезактивации $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -катализатора в присутствии CO_2 . При дегидрировании C_2H_6 ненанесенный Cr_2O_3 проявляет умеренную каталитическую активность; при этом носитель оказывает различное

влияние на его каталитическое поведение в данной реакции [22]. В частности, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторы проявляют наивысшую активность в рассматриваемой реакции. Содержание Cr_2O_3 также влияет на каталитическую активность; так, при 650°C на катализаторе состава 8 вес.% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ можно получить этилен с выходом 55.5% при степени превращения этана – 61%. Изучение характеристик нанесенных Cr_2O_3 -катализаторов показало, что природа носителя оказывает влияние как на распределение оксида хрома на подложках, так и на структуру поверхностных форм хрома [22]. Положительное влияние на активность данного катализатора оказывает модифицирование его сульфат-ионами; так, при окислительном дегидрировании этана в этилен на $\text{Cr/SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ -катализаторе с использованием CO_2 в качестве оксиданта при $T = 650^\circ\text{C}$ достигнута очень высокая селективность по C_2H_4 (90%) при весьма приличном уровне конверсии C_2H_6 (60%) [23].

Высокую активность при окислительном дегидрировании этана с помощью CO_2 проявил также и катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, в присутствии которого селективность по этилену при 650°C составила 60% (при степени конверсии этана 57%) [24]. Добавление в состав данного катализатора WO_3 снижало его удельную поверхность, редокс-потенциал и кислотность, приводя к уменьшению активности и селективности, тогда как добавка SO_4^{2-} способствовала увеличению выхода C_2H_4 и селективности по этилену за счет изменения свойств кислотных центров поверхности образца [24]. Показано [25], что стабильность работы хромциркониевого катализатора при окислительном дегидрировании C_2H_6 в присутствии CO_2 в проточных условиях значительно возрастает в случае модификации ZrO_2 оксидом церия.

В работе Денга и сотр. [26] исследовано влияние модifikаторов (Ni, Fe, Co и Mn) на каталитическую активность нанокомпозитных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 . Образцы катализаторов были синтезированы сочетанием методов соосаждения и азеотропной дистилляции. Модификаторы оказывали различное влияние на каталитическую активность. Активность в реакции окислительного дегидрирования этана снижается в ряду: $\text{Co}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Fe}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Mn}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Co}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Fe}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2$. В этой же последовательности уменьшается количество слабых кислотных центров на поверхности указанных катализаторов. Оксиды Fe, Co и Mn заметно повышали селективность по этилену, тогда как нанокомпозитный катализатор $\text{Ni}_5\text{Cr}_{10}/\text{ZrO}_2$, обладающий наибольшим количеством пар сильных основных и сильных кислотных центров, катализировал, главным образом, побочные реакции риформинга и крекинга этана и характеризовался самой низкой селективностью по этилену. Нано-

композитный катализатор состава $\text{Fe}_5\text{-Cr}_{10}/\text{Zr}$ показал отличные характеристики в исследуемой реакции: при 650°C выход этилена составил 50,05% при степени конверсии этана – 53,72%. Модифицированные нанокомпозитные катализаторы характеризовались с помощью измерений их удельной поверхности по БЭТ, а также методами просвечивающей электронной микроскопии, РФЭС, CO_2 -ТПД и NH_3 -ТПД. Показано, что в активации этана участвуют слабые кислотные центры, а сильные парные кислотно-основные центры способствуют протеканию реакций риформинга и крекинга. При этом каталитическая активность хромсодержащих образцов в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен определяется как распределением поверхностных форм хрома и кислорода, так и кислотно-основными характеристиками катализаторов [26].

Ботавина и др. [27] недавно исследовали окислительное дегидрирование пропана и изобутиана в присутствии CO_2 на $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторах, полученных методом «мокрой» пропитки (содержание Cr варьировалось от 0,5 до 7,5 вес.%). Условия реакции были выбраны таким образом, чтобы достичь высоких степеней конверсии, аналогичных их значениям в промышленных процессах. Наивысшие активность, селективность и стабильность были проявлены катализатором с содержанием Cr – 5,0 вес.%. Изучение образцов методом спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях показало, что во всех катализаторах присутствуют моно-, ди- и полихроматы, тогда как оксид Cr (III) был найден только при содержаниях Cr выше 3,0 вес.%. По мнению авторов [27], активность катализатора, по-видимому, обусловлена высокодисперсными хроматами. Введение кислорода в реакционную смесь до 5 об.% приводило к значительному росту активности и селективности катализаторов. При этом имело место небольшое снижение селективности по пропилену и изобутилену, но, вследствие роста селективности по более легким олефинам, общая селективность по олефинам возрастила [27].

Группой польских исследователей было изучено влияние природы носителей на активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов (содержащих 0,7–20,4 вес.% Cr) в реакции дегидрирования пропана в присутствии и в отсутствие CO_2 [29]. Было найдено, что если в случае $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализатора введение CO_2 увеличивает выход пропилена, то в случае $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора выход C_3H_6 и селективность по пропилену в присутствии CO_2 значительно снижаются. По мнению авторов [29], CO_2 и/или пары H_2O , образующиеся в процессе окислительного дегидрирования C_3H_8 , оказывают сильное влияние на кислотно-основные характеристики алюмохромового катализатора, что, в конечном счете, и приводит к ухудшению его дегидрирующих свойств.

Подтверждение промотирующего влияния диоксида углерода на активность хромсиликатных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 было получено в работе [30], в которой были изучены хромоксидные катализаторы (содержание Cr от 0,7 до 13,7 вес.%), нанесенные методом «сухой пропитки» на МСМ-41. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью РФА, СДО в УФ- и видимой областях спектра, H_2 -ТПВ и БЭТ. Каталитическая реакция изучалась на проточной установке при $773\text{--}923\text{ K}$. Все изученные катализаторы проявили высокую активность в дегидрировании пропана с CO_2 . Причем наилучшие результаты были достигнуты на образце, содержащем 6,8 вес.% Cr. В этом случае селективность по пропилену была выше 80%, тогда как конверсия пропана возрастила от 21% (при 773 K) до 62% (при 923 K). Промотирующее влияние CO_2 на выход пропилена наблюдалось для всех исследованных катализаторов. Этот эффект был обсужден с учетом данных температурно-программированной реакции с H_2 , а также результатов H_2 -ТПВ-экспериментов после регенерации восстановленного катализатора чистым CO_2 . Было предположено, что одной из причин более высокого выхода пропилена, наблюдаемого в присутствии CO_2 (по сравнению с выходом, измеренным в отсутствие CO_2), является то, что в присутствии диоксида углерода имеет место сочетание реакций дегидрирования пропана и обратимой реакции конверсии водяного пара [30].

Таким образом, несмотря на относительно низкую селективность, нанесенные оксиднохромовые катализаторы можно рассматривать как системы, обладающие достаточно высокой активностью в процессах окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов. При этом селективность данных систем (а, следовательно, и их эффективность) может быть существенно повышена в случае применения в качестве оксиданта диоксида углерода вместо традиционного кислорода. Закономерности протекания реакций окислительного дегидрирования углеводородов на хромсодержащих катализаторах практически не отличаются от наблюдавшихся при осуществлении процессов обычного (неокислительного) дегидрирования на тех же системах: 1) дегидрирующая активность растет по мере увеличения содержания хрома, выходя на насыщение (или снижаясь) после достижения уровня монослоиного покрытия поверхности носителя; 2) полимерные оксиднохромовые структуры более активны в реакциях дегидрирования по сравнению с мономерными; 3) прослеживается четкая связь между содержанием поверхностных ионов Cr^{6+} в окисленных хромсодержащих катализаторах и дегидрирующей активностью этих образцов; 4) наиболее эффективными носителями для диспергирования оксида хрома и достижения максимальной активности и

селективности в реакциях дегидрирования являются Al_2O_3 и ZrO_2 ; 5) активность хромсодержащих образцов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов определяется как распределением поверхностных форм хрома, так и кислотно-основными характеристиками катализаторов; 5) промотирование алюмохромовых образцов небольшими добавками оксида калия ($\text{K}/\text{Cr} = 0,1$) улучшает их дегидрирующие свойства, тогда как при высоких концентрациях калия, например при пропитке оксида алюминия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10 вес.% Cr, $\text{K}/\text{Cr} = 1,0$), активность и селективность катализа-

торов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов резко падают. Анализ литературных данных показывает, что в случае использования подходящего носителя, эффективного оксиданта (например, CO_2), определенной концентрации хрома и промотирующих добавок, а также выбора оптимальных условий проведения процесса, нанесенные хромсодержащие системы вполне могут составить конкуренцию другим, более распространенным катализаторам окислительного дегидрирования углеводородов (ванадий-, молибден-, марганецсодержащим и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические 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 каталитические 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 каталитические 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. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 21. Влияние природы носителя на структуру и свойства нанесенных оксиднохромовых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2009. № 3. С. 73-84.
5. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 22. Неокислительное дегидрирование углеводородов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2009. № 4. С. 49-61.
6. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 6. Дегидрирование углеводородов на алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 3. С. 73-84.
7. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 14. Неокислительное и окислительное дегидрирование углеводородов на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 2. С. 88-100.
8. Trifirò F., Cavani F. Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes // Catalytica Studies. Study N 4192 OD. – Mountain View, CA (USA): Catalytica Studies Division, 1993. – 215 pp.
9. Karamullaoglu G., Dogu T. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Chromium-Vanadium Mixed Oxide and Chromium Oxide Catalysts // Ind. and Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 22. P. 7079-7086.
10. Cherian M., Someswara Rao M., Yang W.-T., Jehng J.-M., Hirt A.M., Deo G. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Cr_2O_3 Catalysts: Effects of Loading, Precursor and Surface Area // Appl. Catal. A. 2002. V. 233. N 1-2. P. 21-33.
11. Grzybowska B., Słoczyński J., Wcisło K., Kozłowska A., Stoch J., Zieliński J. Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane // J. Catal. 1998. V. 178. N 2. P. 687-700.
12. Al-Zahrani S.M., Jibril B.Y., Abasaeed A.E. Propane Oxidative Dehydrogenation over Alumina-Supported Metal Oxides // Ind. and Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. N 11. P. 4070-4074.
13. 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.
14. Jibril B.Y. Propane Oxidative Dehydrogenation over Chromium Oxide-Based Catalysts // Appl. Catal. A. 2004. V. 264. N 2. P. 193-202.
15. Al-Zahrani S.M., Jibril B.Y., Abasaeed A.E. Selection of Optimum Chromium Oxide-Based Catalysts for

- Propane Oxidehydrogenation // Catal.Today. 2003. V. 81. N 3. P. 507-516.
16. Jibril B.Y., Elbashir N.O., Al-Zahrani S.M., Abasaeed A.E. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Chromium Oxide-Based Catalyst // Chem. Eng. and Process. 2005. V. 44. N 8. P. 835-840.
 17. Słoczyński J., Grzybowska B., Grabowski R., Kozłowska A., Wcisło K. Oxygen Adsorption and Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Chromium Oxide-Based Catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. N 2. P. 333-339.
 18. Flick D.W., Huff M.C. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Supported Chromium Oxide and Pt Modified Chromium Oxide // Appl. Catal. A. 1999. V. 187. N 1. P. 13-24.
 19. 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 CrO₃/ZrO₂ Catalysts // Langmuir. 2004. V. 20. N 17. P. 7159-7165.
 20. Grabowski R., Grzybowska B., Słoczyński J., Wcisło K. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Supported Chromia Catalysts // Appl. Catal. A. 1996. V. 144. N 1-2. P. 335-341.
 21. Takahara I., Chang W.-C., Mimura N., Saito M. Promoting Effects of CO₂ on Dehydrogenation of Propane over a SiO₂-Supported Cr₂O₃ Catalyst // Catal. Today. 1998. V. 45. NN 1-4. P. 55-59.
 22. Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K. Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide over Supported Chromium Oxide Catalysts // Appl. Catal. A. 2000. V. 196. N 1. P. 1-8.
 23. Wang S., Murata K., Hayakawa S., Suzuki K. Dehydrogenation of Ethane into Ethylene by Carbon Dioxide over Chromium Supported on Sulfated Silica // Chem. Lett. 1999. N 7. P. 569-570.
 24. Wang S., Murata K. Cr₂O₃/ZrO₂ Catalysts for CO₂ Dehydrogenation of Ethane to Ethylene // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 691-696.
 25. 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.
 26. Deng S., Li H., Li S., Zhang Y. Activity and Characterization of Modified Cr₂O₃/ZrO₂ 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.
 27. Botavina M.A., Martra G., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Trushin D.V., Coluccia S., Lapidus A.L. Oxidative Dehydrogenation of C₃-C₄ Paraffins in the Presence of CO₂ over CrO_x/SiO₂ Catalysts // J. Catal. 2008. V. 347. N 2. P. 126-132.
 28. Wang G., Zhang L., Deng J., Dai H., He H., Au C.T. Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane // Appl. Catal. A. 2009. V. 355. NN 1-2. P. 192-201.
 29. Kocoń M., Michorczyk P., Ogonowski J. Effect of Supports on Catalytic Activity of Chromium-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane with CO₂ // Catal. Lett. 2005. V. 101. NN 1-2. P. 53-57.
 30. Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L. Chromium Oxide Supported on MCM-41 as a Highly Active and Selective Catalyst for Dehydrogenation of Propane with CO₂ // Appl. Catal. A. 2008. V. 349. NN 1-2. P. 62-69.
 31. Grzybowska B., Słoczyński J., Grabowski R., Keromnes L., Wcisło K., Bobińska T. Oxidation of C₂-C₄ Alkanes on Chromium Oxide/Alumina and on Cr₂O₃: Catalytic and TPD Studies // Appl. Catal. A. 2001. V. 209. NN 1-2. P. 279-289.
 32. Moriceau P., Grzybowska B., Barbaux Y., Wrobel G., Hecquet G. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Cr-Ce-O Oxide: I. Effect of the Preparation Method and of the Cr Content // Appl. Catal. A. 1998. V. 168. N 2. P. 269-277.
 33. Neri G., Pistone A., De Rossi S., Rombi E., Milone C., Galvagno S. Ca-doped Chromium Oxide Catalysts Supported on Alumina for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane // Appl. Catal. A. 2004. V. 260. N 1. P. 75-86.
 34. Mérida-Robles J., Alcántara-Rodríguez M., Rodríguez-Castellón E., Santamaría-González J., Maireles-Torres P., Jiménez-López A. Chromium-Impregnated Mesoporous Silica as Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130(2). P. 1865-1870.

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