

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

## СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

### **24. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Настоящая статья является продолжением серии обзоров по структуре и свойствам нанесенных хромсодержащих катализаторов [1-6], и в ней рассмотрена природа активных центров нанесенных оксиднохромовых систем в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов, главным образом, алюмохромовых (AX) композиций.

#### **Природа активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов, участвующих в реакциях неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов**

Несмотря на огромное количество исследований по изучению природы активных центров неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов в нанесенных оксиднохромовых катализаторах (особенно в AX-катализаторах [8-20]), единогласие по этому вопросу в литературе отсутствует. В качестве возможных кандидатов на роль этих активных центров выдвигались как окисленные ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ), так и восстановленные ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ) формы хрома. И, хотя в последнее время большинство исследователей склоняется в пользу того, что такими центрами являются координационно ненасыщенные ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , многие детали, касающиеся условий их образования и участия в реакциях дегидрирования, до сих пор не ясны.

**Ионы  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$ .** Поскольку наблюдается устойчивая корреляция между количеством ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в окисленных AX-катализаторах и дегидрирующей активностью этих образцов, было предположено [11,12], что дегидрирующая активность AX-образцов обусловлена дефектами в их кристаллической решетке, возникающими в процессе восстановления ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и других высоковалентных ионов хрома. С этой точки зрения необходимость полного выжига углерода в процессе окислительной регенерации закоксованных AX-образцов диктуется не только требованием удаления с их поверхности отложившегося кокса, но и необходимостью генерирования на поверхности катализаторов высших степеней окисления хрома, участвующих в формировании активных центров

дегидрирования [11,12]. Между тем, согласно данным [19], при регенерации закоксованных AX-катализаторов в токе  $\text{CO}_2$  высшие оксиды хрома вообще не образуются\*, хотя регенерированные таким образом контакты не менее активны, чем регенерированные воздухом. В связи с этим Скарченко [22] полагает, что наблюдаемая корреляция между количеством ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и каталитической активностью в реакции дегидрирования связана с неполным восстановлением высших оксидов хрома в условиях данного процесса; остающиеся невосстановленными ионы хрома в высших степенях окисления, по мнению Скарченко [22], оказывают промотирующее действие. Однако неполное восстановление высоковалентных ионов хрома характерно лишь для невысоких температур проведения реакции [23,24]. При температурах же выше 500°C (т.е. в условиях промышленных процессов дегидрирования парафиновых углеводородов) существование в восстановительной среде высших степеней окисления хрома крайне маловероятно [11,19,25]. Относительно недавно в работе Зоу и сотр. [26] обнаружена корреляция между интенсивностью сигналов ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторах и их активностью в реакции дегидрирования пропана, что позволило авторам [26] высказать предположение о том, что  $\text{Cr}^{5+}$ -формы являются активными центрами в данной реакции. В пользу указанной точки зрения, по мнению авторов [26], свидетельствуют следующие факты: 1) положительная роль  $\text{CO}_2$  (в реакционной смеси) в формировании таких центров; 2) отрицательная роль  $\text{N}_2$ -атмосферы, в которой катализатор быстро теряет дегидрирующую активность; 3) наличие максимумов дегидрирующей активности и интенсивности сигналов ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{5+}$  при сравнительно низких концентрациях хрома (намного ниже уровня монослоистого покрытия поверхности носителя). Однако, присутствие  $\text{CO}_2$  здесь скорее не столько облегчает образование ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , сколько способствует ингибированию процессов коксообразования, которые ин-

\* Возможно, такое поведение характерно только для алюмохромовых катализаторов, поскольку, как показано в недавно опубликованной работе Мимуры и др. [21], в ходе обработки углекислым газом при  $T = 673-773$  К восстановленных этаном  $\text{Cr}/\text{H-ZSM-5}$ -образцов ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 190$ ) реокисление восстановленных форм хрома до ионов  $\text{Cr}^{6+}$  (или  $\text{Cr}^{5+}$ ) все же было зафиксировано.

тенсивно протекают на поверхности катализатора в инертной ( $N_2$ ) атмосфере. Поэтому делать вывод о том, что ионы  $Cr^{5+}$  являются активными центрами в реакции дегидрирования пропана на основании только данных, приведенных в [26], было бы преждевременно. Особенно, если учесть, что, как установлено в [11,19,25], при высоких температурах восстановительной среды (что характерно для условий реакции дегидрирования пропана) ионы  $Cr^{5+}$  довольно быстро переходят в валентные состояния с меньшей степенью окисления.

На наш взгляд, отмеченные выше корреляции между концентрацией высоковалентных ионов хрома в окисленных хромсодержащих системах и их активностью в реакциях дегидрирования углеводородов [11,12,26], скорее всего, просто отражают факт участия в реакциях дегидрирования, главным образом, поверхностных ионов хрома. Поскольку из представленных ранее обзоров свойств окисленных AX-катализаторов [1,2] следует, что ионы  $Cr^{6+}$  (и сопутствующие им ионы  $Cr^{5+}$ ) локализуются преимущественно на поверхности данных образцов, то параллелизм между дегидрирующей активностью и содержанием высоковалентных ионов хрома становится вполне понятным. В этом смысле ионы  $Cr^{6+}$  и  $Cr^{5+}$  следует рассматривать не как основных участников исследуемой реакции, а скорее как ближайших предшественников активных центров дегидрирования, которые представляют собой поверхностные ионы хрома с более низкими степенями окисления. Подобной точки зрения придерживаются также Де Росси и др. [20], которые исследовали каталитическую активность  $CrO_x/SiO_2$ - (ХС, 0,08-0,99 вес.% Cr),  $CrO_x/Al_2O_3$ - (AX, 0,16-1,55 вес.% Cr) и  $\alpha$ - $Cr_2O_3$ -образцов в реакции дегидрирования пропана при 723-823 К на проточной установке. Состояние окисления хрома в исследованных катализаторах определялось методами ЭПР-спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированных CO или NO. Было найдено, что средняя степень окисления хрома ( $\bar{n}$ ) составляет  $\sim 2+$  в хромсиликатных образцах, восстановленных с помощью CO, и  $\sim 3+$  – в восстановленных с помощью  $H_2$ . В алюмохромовых катализаторах значения  $\bar{n}$  постепенно возрастают в экспериментах с последовательным восстановлением от  $\bar{n}= 2.2$  до  $\bar{n}= 4.2$ . Все катализаторы показали высокую селективность по пропилену, но они постепенно дезактивировались с увеличением продолжительности реакции в потоке. Кислородная обработка приводила к полному восстановлению активности, причем способ восстановления не влиял на каталитическую активность. В хромсиликатных катализаторах, восстановленных с помощью CO, подтверждено образование трех различных форм ионов  $Cr^{II}$ . Интересно, что все эти формы  $Cr^{II}$  отсутствуют, когда образец 1) восстанавливается с помощью  $H_2$  при 773 К, 2) обрабатывается водой после восстановления с помощью CO или 3) обраба-

тывался пропаном после восстановления с помощью CO или  $H_2$ . На основании зависимости активности от содержания хрома, а также данных ИК- и ЭПР-спектроскопии, авторы [20] предположили, что активными центрами в реакции дегидрирования пропана являются моноядерные ионы  $Cr^{III}$  с двумя координационными вакансиями.

Позднее Де Росси и др. [27] провели сопоставительное исследование  $Cr_2O_3/ZrO_2$ -  $Cr_2O_3/\gamma$ - $Al_2O_3$ - и  $Cr_2O_3/SiO_2$ -катализаторов, приготовленных методом «мокрой» пропитки и содержащих 0,05-14 атомов  $Cr \cdot nm^{-2}$  (что охватывает диапазон концентраций хрома от значений ниже и выше уровня монослойного покрытия поверхности носителя), в реакции дегидрирования изобутана. Приготовленные образцы были охарактеризованы методами химического анализа (включая восстановление монооксидом углерода и экстракцию Cr (VI) раствором гидроксидом натрия или водой), а также методами РФА, СДО в УФ- и видимой областях и ЭПР. Было найдено, что дегидрирующая активность катализаторов на основе оксида циркония активность на 1 атом суммарного Cr заметно выше, чем на остальных носителях при всех исследованных концентрациях Cr. Более того, каталитическая активность коррелировала с количеством высоковалентных ионов хрома ( $Cr^{VI}$  и  $Cr^V$ ), которое определялось по количеству экстрагируемого Cr или по расходу монооксида углерода при восстановлении катализатора. На основании полученных данных и результатов предыдущих исследований авторы пришли к заключению о важной роли носителя в формировании активных центров дегидрирования углеводородов. Причем эта роль многообразна: 1) природой носителя определяется концентрация ионов  $Cr^{5+}$  на поверхности катализаторов и относительное содержание ионов  $Cr^{3+}$ , образующихся при их восстановлении; 2) носитель оказывает значительное влияние на стабилизацию ионов  $Cr^{3+}$  после предварительного восстановления катализатора восстанавливающими агентами или его восстановления в присутствии реакционной среды; 3) носитель обеспечивает прямой доступ к структуре активного центра через кислородные атомы, связанные как с ионами хрома, так и с катионами носителя; это подтверждается результатами экспериментов по отрицательному влиянию добавок калия на каталитическую активность хромциркониевых катализаторов; 4) носитель обеспечивает формирование наиболее активного для реакции дегидрирования координационного состояния ионов хрома (две координационные вакансии на ионах  $Cr^{3+}$ ). С этой точки зрения существенно более высокая активность  $CrO_x/ZrO_2$ -катализаторов, по сравнению с хромсиликатными и алюмохромовыми системами, объясняется более высокой концентрацией ионов  $Cr^V$  на поверхности окисленных хромциркониевых образцов (в 4-6 раз выше, чем в случае хромсиликатных и алюмохромовых катализаторов). В усло-

виях реакции это обеспечивает на поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -катализаторов более высокую концентрацию высокоактивных моноядерных соединений  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , которые, по мнению [20,27], как раз и образуются в ходе восстановления ионов  $\text{Cr}^{\text{V}}$ .

Но приписывать дегидрирующую активность в нанесенных оксиднохромовых катализаторах только ионам, образующимся при восстановлении высоковалентных ионов хрома, было бы не вполне справедливо. Как показали результаты измерений активности АХ-образцов, полученных методом атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ) [30], в реакции дегидрирования изобутана принимают участие как восстанавливющиеся в ходе реакции ионы  $\text{Cr}^{6+}$ , (т.е. ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , задействованные в циклах окисления-восстановления), так и ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , не участвующие в циклах окисления-восстановления. Более того, реакция дегидрирования не чувствительна к размеру  $\text{CrO}_x$ -ансамблей, поскольку значения активности образцов, полученных как методами АСЭ, так и методами пропитки, были аналогичны. Следует, правда, отметить, что вклад ионов хрома, не участвующих в редокс-процессах, в общую дегидрирующую активность, сравнительно невелик, поскольку наблюдаемое падение дегидрирующей активности алюмохромовых катализаторов в последовательных циклах предварительное восстановление-реакция-регенерация, по мнению авторов [30], определенно было связано с уменьшением количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , участвующих в циклах окисления-восстановления.

#### **Ионы $\text{Cr}^{4+}$ и хемосорбированный водород.**

Ранее [3] отмечалось, что образование ионов  $\text{Cr}^{4+}$  маловероятно при восстановлении АХ-катализаторов (особенно при температурах выше 500°C); поэтому участие этих ионов в формировании активных центров дегидрирования углеводородов можно исключить. Малообоснованными оказались также попытки связать дегидрирующую активность АХ-катализаторов с наличием на их поверхности хемосорбированного водорода [14,19], так как при температурах выше 500°C заметных количеств хемосорбированного водорода не было обнаружено [9, 31, 32]. Более того, при обработке водой АХ-катализатора, восстановленного дейтерием, в составе газообразных продуктов обнаружен только протий; это означает, что водород именно образуется при разложении  $\text{H}_2\text{O}$  на высоковосстановленных ионах хрома, но не выделяется в результате десорбционного вытеснения его водой [33].

**Ионы  $\text{Cr}^{2+}$ .** При дегидрировании этана на оксиднохромовых системах Луго и Лунсфорд [34] обнаружили, что, как нанесенные хромсодержащие катализаторы ( $\text{Cr}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), так и ненанесенный  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , показывают одинаковые значения чисел оборота, что указывает на присутствие одинаковых активных центров в исследованных образцах. На основании результатов проведенных исследований авторы [34] предположили, что ак-

тивными центрами в нанесенных хромсодержащих системах являются ионы  $\text{Cr}$  (II) с низкой степенью конденсированности. В пользу этой точки зрения ряд аргументов был представлен также в работах Словецкой и сотр. [9,13,35], исследовавших активность АХ-катализаторов в реакциях дегидрирования различных парафинов. Поскольку хемосорбция алканов, являющаяся первой стадией их каталитического дегидрирования, обусловлена электроноакцепторными свойствами углеводородов, то ионы на поверхности катализаторов, с которыми они вступают во взаимодействие, должны проявлять электронодонорные свойства; такими ионами, по мнению авторов [9,13,36], являются ионы  $\text{Cr}^{2+}$ , обладающие сильной восстанавливающей способностью. Наиболее важными свидетельствами в пользу участия ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в формировании активных центров дегидрирования парафиновых углеводородов на АХ-катализаторах, согласно [13], являются следующие факты:

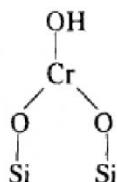
- прямая пропорциональная зависимость между концентрацией ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и каталитической активностью при дегидрировании углеводородов;
- отсутствие хемосорбционной и дегидрирующей активности у отправленных водой АХ-катализаторов даже в случае последующего их вакуумирования (что, согласно [7], приводит к появлению координационно ненасыщенных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , но не ведет к образованию ионов  $\text{Cr}^{2+}$ ).

Позднее, правда, появились серьезные возражения против указанной точки зрения. В частности, Грюнерт и сотр. [37-39] с помощью РФЭ-спектроскопии обнаружили на поверхности восстановленных (при 500°C и выше) алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторов небольшие количества высокодисперсных частиц металлического хрома ( $\text{Cr}^0$ ). Но ионы  $\text{Cr}^{2+}$  этими авторами обнаружены не были. Причем данные работ [38,39] показывают, что частицы высокодисперсного металлического хрома, по-видимому, не принимают участия в реакциях дегидроциклизации (а, следовательно, и дегидрирования\*\*) углеводородов.

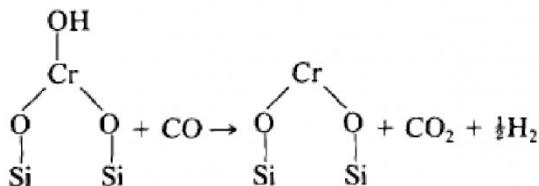
**Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ .** В ряде работ [7, 15, 16, 20, 40, 41, 44, 45] предполагается, что активными центрами в реакциях дегидрирования парафинов являются координационно ненасыщенные ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . И хотя некоторые авторы [13, 36] считают, что отсутствие надежной связи между количеством ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и дегидрирующей активностью АХ-систем ставит под сомнение участие ионов трехвалентного хрома в реакциях образования олефинов, имеется немало веских доказательств в пользу присутствия этих ионов в составе активных центров дегидрирования насыщенных углеводородов.

\*\* Как известно [42], первой стадией реакций дегидроциклизации алифатических углеводородов является стадия их дегидрирования.

В частности, Де Росси и сотр. [20,27] на основании данных по зависимости активности алюмохромовых и хромосиликатных катализаторов в реакциях дегидрирования пропана и изобутана от содержания хрома, а также результатов изучения этих образцов методами ИК- и ЭПР-спектроскопии предполагают, что активные центры в реакции дегидрирования пропана на нанесенных хромсодержащих катализаторах включают моноядерные ионы  $\text{Cr}^{III}$  с двумя координационными вакансиями и соседний ион  $\text{O}^{2-}$  минерального носителя:



Последующее восстановление  $\text{Cr}^{III}$ -центра до ионов  $\text{Cr}^{II}$  в атмосфере CO при 623 К может быть выражено следующим уравнением:



Как было отмечено выше, авторы [20,27] постулировали, что наиболее активные  $\text{Cr}^{3+}$ -центры формируются при восстановлении ионов  $\text{Cr}^{5+}$ . С такой точкой зрения не согласны представители другой группы итальянских авторов [43]; по их данным, в отработанных алюмохромовых катализаторах (после дегидрирования изобутана) весь хром присутствует в виде ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , но при этом соединения  $\text{Cr}^{3+}$ , образующиеся в результате восстановления высоковалентных форм в ходе реакции, менее активны, чем ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в диспергированных оксидных  $\text{Cr}^{3+}$ -структурах.

**Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и ионы  $\text{Cr}^{2+}$ .** В работах [17,18] развиваются представления, учитывающие вклад как ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , так и ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , в формирование активных центров дегидрирования насыщенных углеводородов. Так, предполагается [17], что ионы  $\text{Cr}^{2+}$  обладают более высокой начальной дегидрирующей активностью, но быстро отравляются вследствие более прочной адсорбции углеводородов, и поэтому последующая более низкая, но стабильная дегидрирующая активность алюмохромовых образцов обусловлена ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Однако убедительных экспериментальных доказательств в пользу этой гипотезы авторы работ [17,18] не приводят. Хакули и др. [46] также считают, что дегидрирующая активность импрегнированных  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов (1.1–11 вес.% Cr) может быть приписана ионам хрома в состояниях окисления как  $3+$ , так и  $2+$ , а также части ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , не подвергающихся окислительно-восстановительному превращению; при этом относительно

низкая селективность  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов при низких содержаниях хрома, по мнению этих авторов, связана с присутствием ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , непосредственно прикрепленных к поверхности  $\text{SiO}_2$ .

#### Новые данные о природе активных центров дегидрирования парабиновых углеводородов, полученные с помощью методов *operando*-спектроскопии

Широкое применение в последние годы методов *operando*-спектроскопии, позволяющих проследить за состоянием катализатора в условиях реакции, позволило получить ряд новых сведений о роли различных ионов хрома в нанесенных оксиднохромовых катализаторах в процессах дегидрирования углеводородов [47–51]. Векхуйзеном и др. [47] разработан способ мониторинга в режиме *in situ* нанесенных катализаторов типа оксид Cr/оксид Al (1 вес.% Cr) при дегидрировании пропана в проточных условиях. В процессе работы алюмохромовых образцов фиксировалось быстрое восстановление ионов  $\text{Cr}^{6+}$  до ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (как правило, в течение первых 30 с пропускания пропана), после чего следовало закоксовывание катализаторов. Наблюдаемый рост катализической активности с увеличением температуры предварительной обработки исходного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 600 до 1000°C был объяснен формированием фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивающей более высокую активность поверхностных ионов хрома, а падение активности алюмохромовых катализаторов после прокаливания при 1200°C – внедрением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в алюмооксидный носитель. Ионы  $\text{Cr}^{6+}$ , образующиеся в ходе окислительной регенерации алюмохромовых образцов, термически нестабильны не только в восстановительной, но и в инертной среде: они превращались в ионы  $\text{Cr}^{3+}$  при термообработке в токе гелия даже до подачи пропана в реакционную систему [47].

В другой работе [48] в режиме *in situ* была изучена активность оксиднохромовых (0–8 вес.% Cr) катализаторов, нанесенных на алюмосиликатные носители с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0÷100), в реакции дегидрирования *n*-бутана ( $T = 500^\circ\text{C}$ ). Показано, что высокие выходы  $\text{CO}/\text{CO}_2$  и продуктов крекинга *n*-бутана ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ ) на начальных стадиях реакции обусловлены восстановлением ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , присутствующим в окисленных катализаторах. Дегидрирующая активность пропорциональна количеству ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , образующихся при восстановлении ионов  $\text{Cr}^{6+}$ . Хотя наличие дегидрирующей активности у ионов  $\text{Cr}^{2+}$  также не исключаются, она у них, по-видимому, намного ниже, чем у ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . В частности, с помощью *in situ* спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях в предварительно восстановленных с помощью CO исследуемых катализаторах ( $600^\circ\text{C}$ , 30 мин) было определено соотношение ионов  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  (по отношению интенсивностей полос поглощения с

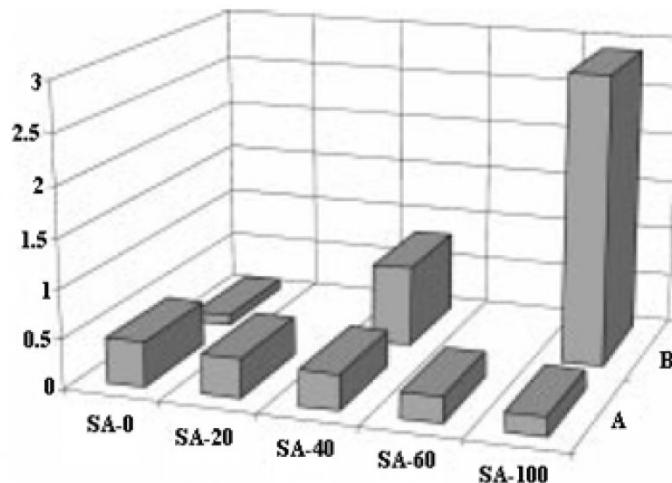


Рис.1. Влияние состава алюмосиликатного носителя  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SA) на степень превращения н-бутана (A) и соотношение ионов  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  (B) в 0,2 вес.%  $\text{Cr}/\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах [48].

максимумами при  $\sim 590$  нм и  $\sim 625$  нм, соответственно).

Полученные результаты представлены на рис.1, из которых ясно, что с увеличением содержания ионов  $\text{Cr}^{2+}$  каталитическая активность оксиднохромовых катализаторов заметно уменьшается. Данные других авторов подтверждают этот вывод. Так, Массон и др. [8] и Хакули и сотр. [46,52] обнаружили, что дегидрирующая активность оксиднохромовых катализаторов обусловлена ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , образующимися из высоковалентных ионов хрома в результате при восстановления окисленных катализаторов, поскольку: 1) начальная дегидрирующая активность последних снижалась параллельно с уменьшением количества ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и 2) ионы  $\text{Cr}^{3+}$  были единственными ионами, которые детектировались с помощью РФЭ-спектроскопии в восстановленных алюмохромовых образцах. Как отмечено выше, серьезные аргументы в пользу того, что дегидрирующая активность алюмохромовых и хромциркониевых катализаторов обусловлена координационно ненасыщенными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , были представлены также и в работах итальянских исследователей [20,27,53]; хотя, по мнению этих авторов, данные ионы образуются при восстановлении ионов  $\text{Cr}^{5+}$ . Следует отметить, что результаты, полученные Векхуйзеном и др. [48], не позволяют определить степень полимеризации и координационную геометрию ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , активных в реакции дегидрирования углеводородов. Поэтому не исключается возможность их образования из ионов  $\text{Cr}^{5+}$ .

Позднее исследование, аналогичное вышеописанному, было выполнено применительно к реакции дегидрирования изобутана [49], где в качестве носителей оксиднохромовых катализаторов использовались  $\text{SiO}_2$  ( $450 \text{ m}^2/\text{г}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $260 \text{ m}^2/\text{г}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $360 \text{ m}^2/\text{г}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $55 \text{ m}^2/\text{г}$ ) и  $\text{ZrO}_2$  ( $39 \text{ m}^2/\text{г}$ ). Максимум конверсии  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  был достигнут в случае использования катализатора состава 7,5

вес.%  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  после 10 минут эксперимента в проточных условиях при  $T = 500^\circ\text{C}$  на смеси 2% изобутана в  $\text{N}_2$ . Было показано, что независимо от природы минерального носителя, дегидрирующая активность во всех случаях пропорциональна количеству поверхностных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ , измеренному в режиме *in situ*. При этом ионы  $\text{Cr}^{3+}$  (в псевдооктаэдрической координации) оказались более активными в реакции дегидрирования  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , чем ионы  $\text{Cr}^{2+}$  [49].

В работе [50] были сопоставлены характеристики (с помощью *operando*-КР-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях) и каталитические свойства образца 13 вес.%  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в циклическом процессе дегидрирование пропана-окислительная регенерация. Спектры исследуемого катализатора в УФ- и видимой областях (рис. 2), полученные в ходе стадии дегидрирования, свидетельствуют о постепенном восстановлении нанесенного  $\text{CrO}_3$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (отмечается снижение интенсивности полос от ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и рост интенсивности полос от ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ). Внутри одного цикла выход пропилена постепенно возрастает с увеличением времени углеводородной обработки, выхода на максимум при  $\sim 55\%$  после 28 мин, а при дальнейшем увеличении времени углеводородной обработки он снижается. В ходе стадии регенерации происходят горение кокса (на что указывает образование  $\text{CO}_2$ ) и реокисление поверхности катализатора: УФ-спектр регенерированного образца становился аналогичным спектру свежего катализатора уже менее чем через 15 секунд проведения стадии регенерации. При этом не наблюдалось заметных изменений ни в каталитических свойствах (средний выход пропилена при  $T = 823 \text{ К}$  и  $P = 1,5$  бар составлял 63%), ни в спектре исследуемого алюмохромового образца и после 100 ч его эксплуатации в режиме дегидрирование-регенерация [50].

Для изучения активности и стабильности  $\text{Cr}$

центров в хромсодержащих катализаторы состава 1 вес.% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{BET} = 200 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), 0,5 вес.% Cr/La,ZrO<sub>2</sub> ( $S_{BET} = 104 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) и 10 вес.% Cr/La,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{BET} = 345 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) в ходе реакции дегидрирования пропана австрийская исследовательница Брюкнер [51] использовала комбинированные методы *operando*-ЭПР-спектроскопии и спектроскопии в УФ и видимой областях в сочетании с газохроматографическим анализом продуктов реакции в он-лайн-режиме. При нагревании катализаторов смесью 23% пропана в N<sub>2</sub> (W/F = 16,2 г ч моль<sup>-1</sup>) полоса с переносом заряда от хроматов при 370 нм в спектрах в УФ- и видимой областях исчезает, но появляются d-d-полосы поглощения от ионов Cr<sup>3+</sup>, аналогичная картина наблюдалась также и при восстановлении этих образцов в H<sub>2</sub>. Одновременно исчезают узкие ЭПР-синглеты от ионов Cr<sup>5+</sup>, и появляется широкий синглет с  $g_0 = 2$  от слабо взаимодействующих между собой ионов Cr<sup>3+</sup>. Причем восстановление ионов Cr<sup>6+</sup> и Cr<sup>5+</sup> до Cr<sup>3+</sup> происходит уже при температурах заметно ниже температуры начала протекания реакции дегидрирования; иными словами, в условиях реакции Cr-центры в состояниях окисления выше 3+ в катализаторах отсутствуют. Было также найдено, что в ходе многократной циклической обработки алюмохромового образца в режиме реакция/регенерация заметная доля ионов Cr<sup>3+</sup> мигрирует вглубь решетки катализатора и не участвует в окислительно-восстановительных процессах. В частности, как следует из ЭПР-спектров (рис. 3), в ходе регенерации воздухом после стадии дегидрирования вновь появляются только сигналы от изолированных ионов Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>5+</sup>, концентрация которых мала. Напротив, сигнал с  $g_0 = 2$  от взаимодействующих ионов Cr<sup>3+</sup> практически не меняется в ходе такой циклической обработки. Это свидетельствует о том, что лишь небольшая часть, как правило, изолированных ионов хрома остается доступной для реагентов на поверхности катализатора и определяет его каталитическую активность.

Кроме того, наблюдалось также увеличение содержания ионов Cr<sup>3+</sup> в ходе реокисления образцов, означающее, что в процессе дегидрирования пропана ионы хрома на поверхности алюмооксидного носителя могут восстанавливаться до степеней окисления меньше 3+ (которые не наблюдаются методом ЭПР). Последующее реокисление катализаторов способствует обратному превращению этих ионов в ионы Cr<sup>3+</sup>. Данные РФЭ-спектроскопии подтверждают указанный вывод: в

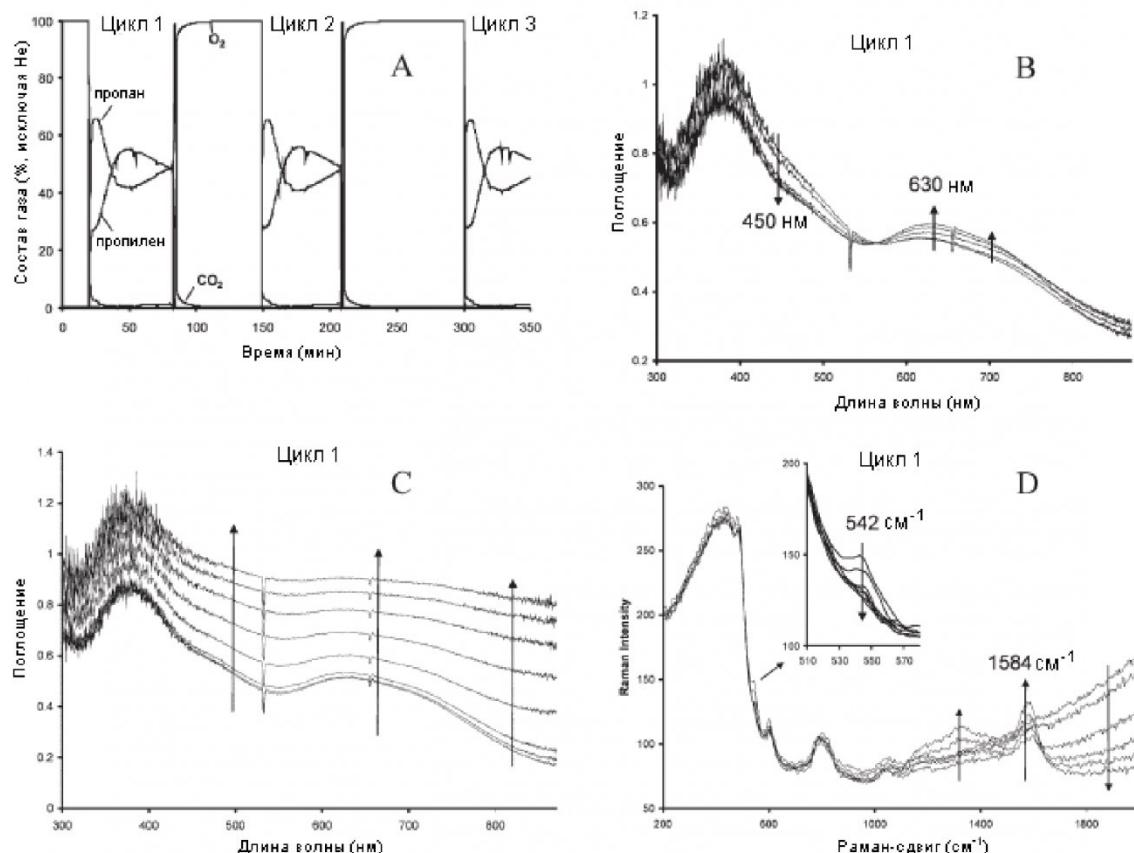


Рис. 2. Дегидрирование пропана на катализаторе 13 вес.% Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (823 К, 1 бар): А - каталитические измерения для трех циклов дегидрирование-регенерация; В – Operando-спектры в УФ- и видимой областях, показывающие быстрые изменения в ходе первых 6 с цикла дегидрирования; С – Operando-спектры в УФ- и видимой областях в ходе 1-го цикла дегидрирования в зависимости от времени углеводородной обработки после первых 6 с; D – Operando-KR-спектры в ходе 1-го цикла дегидрирования в зависимости от времени углеводородной обработки [50].

ходе реакции отмечалось смещение максимума РФЭ-пика  $\text{Cr } 2\text{p}_{3/2}$  при 576,8 эВ, принадлежащего ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , в сторону более низких энергий связи – вплоть до 574,6 эВ [51].

В недавней работе Кумара и сотр. [54] показано, что хромсиликатные катализаторы ( $x\text{Cr-SBA-15}$ ), содержащие исключительно изолированные формы Cr (т.е. образцы с  $\leq 1$  вес.% Cr), проявляют более высокую активность и селективность в дегидрировании пропана на 1 моль Cr по сравнению с образцами, в которых преобладают кристаллические частицы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ( $\geq 5$  вес.% Cr). При этом активность изолированных ионов Cr на поверхности  $\text{SiO}_2$  выше, чем у аналогичных форм Cr на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ ) при одинаковом содержании хрома в образцах ( $\leq 1$  вес.% Cr). Результаты проведенных исследований указывают на то, что активность соединений хрома в хромсиликатных и алюмохромовых образцах имеет различную природу. В отличие от хромсиликатных систем, в случае алюмохромовых катализаторов наибольшую дегидрирующую активность и селективность проявляют образцы с преобладанием олигомерных форм хрома. Изучение образцов методами ДТСРСП/БТСРСП-спектроскопии в режиме *in situ* показало, что активные Cr-центры генерируются, по-видимому, в процессе самой реакции, причем Cr находится, как правило, в состоянии окисления 3+ [54].

#### **Природа активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов, участвующих в реакциях неокислительного дегидрирования олефиновых и алкиларomaticеских углеводородов**

Относительно природы активных центров AX-катализаторов в реакциях дегидрирования олефиновых и алкиларomaticеских углеводородов сведения в литературе крайне немногочисленны. Ранее [22,55,56] предполагалось, что образование диеновых углеводородов из олеиновых на AX-катализаторах протекает на тех же центрах, что и образование олеиновых углеводородов из парафиновых. В частности, по мнению Скарченко [22], для разграничения активных центров дегидрирования парафинов и олеинов на оксидных катализаторах нет достаточных оснований, поскольку катализаторы, активные в реакциях дегидрирования парафинов, как правило, оказываются активными и при дегидрировании олеинов. Более того, наблюдаются очень похожие закономерности при протекании реакций дегидрирования непредельных углеводородов на катализаторах достаточно разной природы [22].

Вместе с тем, Шмулевич и сотр. [57] на основании результатов кинетических исследований процессов одностадийного вакуумного дегидрирования *n*-бутана в бутадиен-1,3 и изопентана в изопрен пришли к заключению о различном характере активных центров AX-катализаторов в реакци-

ях дегидрирования парафинов и олефинов. Используя гипотезу об энергетической неоднородности активной поверхности AX-катализаторов, авторы работы [57] предположили, что более сильные активные центры AX-образцов захватываются молекулами парафина, который сорбируется прочнее олефина, вытесняя последний на активные центры меньшей силы, недостаточной для дегидрирования олефина, поскольку для него характеристика меньшая, чем у парафина прочность связи C–H. Предполагается [57], что дегидрирование парафинов происходит на координационно-ненасыщенных тетрагонально координированных ионах  $\text{Cr}^{2+}$  и тетраэдрически координированных ионах  $\text{Cr}^{3+}$ , а дегидрирование олефинов — на тетрагонально координированных ионах  $\text{Cr}^{3+}$ . Следует отметить, что на различный характер активных центров, ответственных за дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов на AX-катализаторах, указывают также результаты по введению небольших количеств  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в реакционную систему в процессе дегидрирования изопентана, полученные Сегавой и сотр. [16,58]. Эти авторы установили, что при добавлении этих реагентов селективность по изопрену резко возрастала, несмотря на заметное снижение общей дегидрирующей активности.

Позднее в работе [59] были получены дополнительные доказательства в пользу различного характера активных центров AX-катализаторов в, реакциях дегидрирования парафинов и олефинов: 1) различный характер разработки AX-катализаторов в реакциях дегидрирования изопентана и изоамиленов и 2) различное влияние содержания кокса, концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и водяного пара на дегидрирующую активность AX-образцов в рассматриваемых реакциях. Кроме того, было найдено [59], что активность AX-катализаторов в реакции дегидрирования изопентана коррелирует с содержанием ионов  $\text{Cr}^{6+}$  (в согласии с данными [11,12,15,60,61]), а в реакции дегидрирования изоамиленов – с содержанием ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в окисленных AX-образцах. Причем на поверхности AX катализаторов имеется, по крайней мере, два типа активных центров дегидрирования изоамиленов, отличающихся между собой по активности и отравляемости водой: более активные центры, характерные для малых содержаний хрома (массовая доля  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 5\%$ ), отравляются водой, а менее активные, преобладающие при высоких концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , водой не отравляются [59].

Крыловой и сотр. [28] изучена катализическая активность алюмохромовых образцов (0,2-20 вес.% Cr) в реакции дегидрирования этилбензола (575-650°C). Перед измерениями активности образцы предварительно восстанавливали в токе водорода (550°C, 3-5 ч). Было найдено, что общая активность катализатора растет с увеличением содержания хрома, достигая предельных значений при  $\sim 3$  вес.% Cr, после чего выходит на насыща-

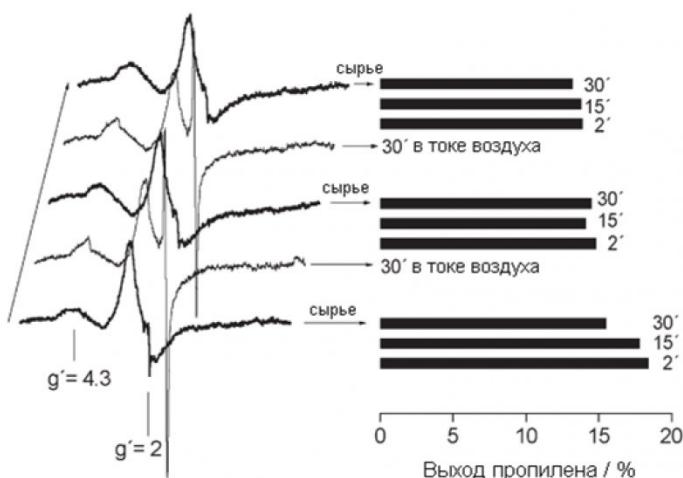


Рис. 3. Слева: Operando-ЭПР-спектры образца катализатора I вес.% Cr/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  при 500 °C после 30 мин углеводородной обработки (жирные линии, состав сырья: 23%  $C_3H_8/N_2$ ; W/F = 16,2 г моль<sup>-1</sup>) и затем после 30 мин обработки в токе воздуха (тонкие линии). Справа: выходы пропилена после 2, 15 и 30 мин работы катализаатора в течение каждого периода подачи сырья [51].

ние, тогда как селективность и выход стирола проходят через максимум при ~ 2 вес.% Cr. То есть здесь так же, как и в работе Зоу и сотр. [26], максимальная дегидрирующая активность у нанесенных хромсодержащих катализаторов проявлялась при относительно низких концентрациях хрома. Энергия активации реакции дегидрирования, составляющая для исходного оксида алюминия ~ 40 ккал/моль резко снижается при добавлении хрома до 1,5-3 вес.% до 21-22,5 ккал/моль, после чего изменяется незначительно. Авторы [28] полагают, что при содержании хрома ~ 1,5 вес.% происходит образование особых центров, характеризующихся повышенной селективностью и постоянным значением энергии активации. Максимум селективности в реакции дегидрирования совпадает с максимумом удельной магнитной восприимчивости исследуемых образцов. Согласно Сельву [28], этой области концентраций хрома (1,5-3 вес.% Cr) в восстановленных алюмохромовых образцах соответствует так называемая б-фаза  $Cr_2O_3$ , в которой хром находится в виде относительно изолированных ионов  $Cr^{3+}$  в искаженном тригональном или октаэдрическом поле. Поэтому авторы [28] полагают, что именно эти ионы, образующиеся при восстановлении высоковалентных ионов хрома, и являются активными центрами в реакции дегидрирования этилбензола.

Однако для более детального выяснения природы активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов требуются дальнейшие, более глубокие исследования.

#### Природа активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов, участвующих в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов

Значительно меньше информации имеется в литературе относительно природы активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов. В той или иной степени эти вопросы

рассмотрены в работах [21,62-67], в которых практически все авторы подчеркивают важную роль решеточного кислорода, связанного с поверхностными ионами хрома, в осуществлении реакций окислительного дегидрирования на оксиднохромовых системах.

Ряд авторов [21,62-64] обращает внимание на тесную связь между концентрацией поверхностных ионов  $Cr^{6+}$  (или  $Cr^{5+}$ ) и активностью нанесенных оксиднохромовых систем в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов. Согласно результатам, полученным Мимурой и сотр. [21] с помощью методов температурно-программированного восстановления (ТПВ), температурно-программированного окисления (ТПО), ИКФП-спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ДТСРСП и БТСРСП), в наиболее активных в реакции катализаторах Cr/H-ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 > 190$ ) окислительного дегидрирования этана (оксидант –  $CO_2$ ) реакционноспособными формами хрома на поверхности цеолитного носителя являются группы  $Cr^{6+}=O$  или, возможно,  $Cr^{5+}=O$ . И, напротив, в менее активных катализаторах было зафиксировано мало ионов  $Cr^{6+}$  (или  $Cr^{5+}$ ). Установлено [21], что в ходе обработки катализаторов этаном при 773 К соединения  $Cr^{6+}$  (или  $Cr^{5+}$ ) восстанавливаются до октаэдрических форм  $Cr^{3+}$ . В условиях реакции окислительного дегидрирования пропана на хром-циркониевых катализаторах восстанавливаются преимущественно поверхностные соединения полихроматного типа, тогда как монохроматы, также присутствующие на поверхности этих образцов, восстанавливаются в незначительной степени, а кристаллы  $Cr_2O_3$  вообще не восстанавливаются [62]. Считается [62], что именно  $Cr^{6+}$ -содержащие монохроматы и полихроматы являются наиболее активными центрами, ответственными за протекание реакции окислительного дегидрирования  $C_3H_8$ . Однако, по мнению Джибрила [63], сопоставление РФЭ-спектров оксиднохромовых катализаторов (10 вес.%  $Cr_2O_3$ ), нанесенных на различные носители, с их каталитической активностью в

реакции окислительного дегидрирования пропана позволяет сделать вывод о том, что активный компонент этих катализаторов содержит в основном ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Гжибовска и сотр. [64] отмечают, что при окислительном дегидрировании изобутана на алюмохромовых катализаторах значения чисел оборота, отнесенные к количеству ионов  $\text{Cr}^{6+}$  (и особенно к количеству водорастворимых ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ), меняются незначительно в довольно широком интервале содержаний хрома (2-50 ат.  $\text{Cr}/\text{nm}^2$ ); это, по мнению авторов [64], прямо указывает на участие ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в формировании активных центров окислительного дегидрирования изобутана на АХ-образцах.

В условиях реакции окислительного дегидрирования  $\text{C}_3\text{H}_8$ , на поверхности алюмохромовых катализаторов при содержаниях хрома ниже уровня монослойного покрытия носителя Черианом и сотр. [65,66] методами *in situ* КРС и СДО были обнаружены высокодиспергированные  $\text{Cr}^{6+}$ -содержащие оксидные соединения. Кроме того, методом ЭПР были зафиксированы и другие формы хрома ( $\text{Cr}^{5+}$  и  $\delta\text{-Cr}^{3+}$ ), которые не изменялись в ходе реакции. Также было установлено, что основной вклад в активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен дают полимерные формы поверхностных соединений хрома; мономерные же формы не активны, поскольку они не восстанавливаются в ходе данной реакции. По мнению Чериана и сотр. [65,66], ионы  $\text{Cr}^{5+}$  также не являются активными в реакции окислительного дегидрирования пропана. Активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов в рассматриваемой реакции, по-видимому, определяется поверхностными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , которые дают сигнал ЭПР с  $g = 2,4$  в области низких полей ( $\Delta H \sim 1200 \text{ Гц}$ ), т.е. ионами  $\delta\text{-Cr}^{3+}$ . Эти ионы образуются при восстановлении ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , которые в окисленных хромсодержащих катализаторах входят в состав полимерных хроматов, и которым в УФ-спектрах диффузного отражения соответствует пик поглощения при  $\sim 370 \text{ нм}$  [65,66]. Лезаньска и сотр. [67] показали, что при окислительном дегидрировании циклогексана на Cr-MCM-41-катализаторах ( $T = 533\text{-}633 \text{ К}$ ) активными центрами также являются ионы  $\text{Cr}^{III}$ , но на общую активность катализатора, особенно на ранних стадиях реакции, заметное влияние оказывает присутствие легко восстанавливющихся ионов  $\text{Cr}^{VI}$ ; в ходе реакции эти высоковалентные ионы Cr превращаются в кластерированные формы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, накопленные к настоящему времени данные позволяют сделать вывод о том,

что в реакциях как неокислительного, так и окислительного дегидрирования углеводородов, основную роль играют поверхностные легко восстанавливающиеся (или окисляющиеся) соединения хрома; в окисленной форме они представляют собой кластерированные или полимеризованные (олигомерные) хроматы, которые в своем составе могут содержать также небольшие количества ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , а в восстановленной форме – относительно небольшие кластеры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и частично (при глубоком восстановлении) ионы хрома с более низкими степенями окисления (возможно, ионы  $\text{Cr}^{2+}$ ). Активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов обусловлена, в основном, поверхностными координационно ненасыщенными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Вклад ионов хрома с более низкими степенями окисления (например,  $\text{Cr}^{2+}$ ), а также ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , не участвующих в окислительно-восстановительных превращениях в ходе реакции (и/или входящих в состав объемной фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), в общий выход продуктов дегидрирования, по-видимому, незначителен. В реакциях неокислительного дегидрирования олефиновых и алкиларomaticских углеводородов дегидрирующая активность нанесенных оксиднохромовых систем также обусловлена поверхностными ионами хрома (вероятно, изолированными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ), но их природа отлична от природы ионов хрома, наиболее активных при дегидрировании парафиновых углеводородов.

Активность нанесенных оксиднохромовых композиций в процессах окислительного дегидрирования углеводородов определяется свойствами решеточного кислорода, участвующего в реакциях окисления. В свою очередь, процессы обмена этого решеточного кислорода в ходе реакций окислительного дегидрирования тесно связаны с окислительно-восстановительными превращениями поверхностных ионов хрома (т.е.  $\text{Cr}^{6+}, \text{Cr}^{5+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ ). Иными словами, наблюдается довольно много общего в природе активных центров нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях как окислительного, так и неокислительного дегидрирования углеводородов. Однако следует иметь в виду, что на концентрацию и активность этих центров большое влияние оказывают природа носителя, условия синтеза образцов и условия проведения реакции, что приводит к существенным различиям в каталитических свойствах нанесенных оксиднохромовых систем даже при одинаковом уровне содержания хрома.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление и фазовый состав и структура алюмохромовых 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. Состояние ионов хрома и поверхностные свойства 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 природы носителя на структуру и свойства нанесенных оксиднохромовых 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. Неокислительное и окислительное дегидрирование углеводородов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах // 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. 23. Окислительное дегидрирование углеводородов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2009. № 5. С. 73-82..
7. Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение координации поверхностных ионов хрома в алюмохромовых катализаторах и ее изменений при адсорбции различных молекул // Комплексообразование в катализе (Проблемы кинетики и катализа. Т. 13). – М.: Наука, 1968. С. 217-235.
8. Masson J., Bonnier J.M., Duvigneaud P.H., Delmon B. Heterogeneous Structures in Promoted Chromia + Alumina Dehydrogenation Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73 (1). N 10. P. 1471-1479.
9. Van Reijen L.L., Sachtler W.M.H., Cossee P., Brower D.M. The Active Sites on Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1965. V. 2. P. 829-843.
10. Masson J., Delmon B. Active Phases in Chromia Dehydrogenation Catalysts. The Role of Alkali Metal and Magnesium Additives // Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. Palm-Beach. 1972 (Ed. J.W. Hightower). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1973. V. 1. P. 183-194.
11. Фридштейн И.Л., Зимина Н.А. Влияние восстановления и окисления на активность алюмохромовых катализаторов. I. Восстановление катализаторов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 1. С. 103-111.
12. Фридштейн И.Л., Зимина Н.А. Влияние восстановления и окисления на активность алюмохромовых катализаторов. I. Окисление катализаторов // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. № 2. С. 286-293.
13. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М. Хемосорбция парафиновых углеводородов на алюмохромокалиевом катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 5. С. 1012-1017.
14. Дмитриев Р.В., Каляев Г.И., Бронников О.Д., Ходаков Ю.С., Миначев Х.М. Хемосорбция водорода и воды на окиси хрома и алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1509-1513.
15. Traynard P., Masson J., Delmon B. Influence de la valence et du rayon ionique des additifs sur la structure et l'activité déshydrogénante du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  /à 7,5% mol./. II. Nature des sites actifs en déshydrogénéation et rôle des ions  $\text{Cr}^{6+}$  // Bull. Soc. chim. France. 1973. N 11. P. 2892-2894.
16. Segawa K., Kuru Y., Ishii N., Ueda H. Activity for Dehydrogenation of Reduced Chromium Oxide - Alumina Catalysts // Bull. Jap. Petrol. Inst. 1979. V. 22. N 4. P. 223-228.
17. Krishnasamy K. Physicochemical Studies on Chromia and Chromia-Alumina Catalysts // Indian J. Chem. Ser. A. 1979. V. 17. N 5. P. 437-441.
18. Marcilly C., Delmon B. The Activity of True  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Solid Solutions in Dehydrogenation // J. Catal. 1972. V. 24. N 2. P. 336-347.
19. Миначев Х.М., Ходаков Ю.С., Каляев Г.И., Нестеров В.К. О природе каталитической активности хромсодержащих катализаторов в реакции дегидрирования н-парафиновых углеводородов // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 5. С. 677-681.
20. 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.
21. Mimura N., Okamoto M., Yamashita H., Oyama S.T., Murata K. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Cr/ZSM-5 Catalysts Using  $\text{CO}_2$  as an Oxidant // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 43. P. 21764-21770.
22. Скарченко В.К. Каталитическое дегидрирование углеводородов // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.
23. Jagannathan K., Srinivasan A., Rao C.N.R. An XPS Study of the Surface Oxidation States of Metals in Some Oxide Catalysts // J. Catal. 1981. V. 69. N 2. P. 418-427.

24. Cossee P., Van Reijen L.L. The Valence State of Chromium-on-Carrier Catalyst // actes 2-me Congr. Int. Catal. Paris. 1960. – Paris: Technip. 1961. T. 2. P. 1679-1695.
25. Печерская Ю.И., Казанский В.Б. К вопросу о связи катализической активности окиснохромовых катализаторов с валентным состоянием хрома // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 2. С. 357-360.
26. Zou H., Han Y., Ji W., Chen J. ESR Study on the Nature of Active Site of Silica-Supported Chromia in Propane Dehydrogenation Reaction // Chem. Lett. 1999. N 8. P. 761-762.
27. 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.
28. Крылова И.В., Козуненко О.И., Кобозев Н.И. Окись хрома на окиси алюминия. Активность при дегидрогенизации этилбензола // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. 1967. № 3. С. 90-92.
29. Сельвуд П. Магнетизм и структура твердых катализаторов // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. – М.: ИЛ. 1955. С. 391-478.
30. Hakuli A., Kytökivi A., Krause A.O.I. Dehydrogenation of *i*-Butane on CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by ALE and Impregnation Techniques // Appl. Catal. A. 2000. V. 190. P. 219-232.
31. Webber L.M. Effect of Hydrogen Adsorption on the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Catalysts Containing Chromium Oxide // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. N 19. P. 2694-2699.
32. Asmawy F.M., Steiner H.M. Effect of Ethylene and Hydrogen Adsorption on the E.S.R. Spectra of Chromia-Alumina Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73 (1). N 10. P. 1646-1649.
33. Словецкая К.И., Гитис К.М., Дмитриев Р.В., Рубинштейн А.М. Об окислении водой восстановленного алюмохромокалиевого катализатора // Изв. АН СССР. Сер. хим. н. 1969. № 1. С. 196-197.
34. Lugo H.J., Lunsford J.H. The Dehydrogenation of Ethane over Chromium Catalysts // J. Catal. 1985. V. 91. N 1. P. 155-166.
35. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М., Тимофеева Е.А., Алешин Э.Г., Иванковский В.Э. Влияние окиси калия на дегидрирующие активные центры алюмохромовых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 7. С. 1476-1480.
36. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М. О валентном состоянии хрома в активных центрах на дегидрирующем алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 2. С. 342-344.
37. Грюнерт В., Шпиро Е.С., Антошин Г.В., Фельдхаус Р., Андерс К., Миначев Х.М. Образование металлического хрома на поверхности алюмохромовых катализаторов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 372-377.
38. Grünert W., Saffert W., Feldhaus R., Anders K. Reduction and Aromatization Activity of Chromia-Alumina Catalysts. I. Reduction and Break-in Behavior of a Potassium-Promoted Chromia-Alumina Catalysts // J. Catal. 1986. V. 99. N 1. P. 149-158.
39. Grünert W., Shpilo E.S., Feldhaus R., Anders K., Antoshin G.V., Minachev Kh.M. Reduction and Aromatization Activity of Chromia-Alumina Catalysts. II. An XPS Investigation of Chromia-Alumina Catalysts // J. Catal. 1986. V. 100. N 1. P. 138-148.
40. Ashmawy F.M., McAuliffe C.A. Active Phases in Chromia-Alumina Dehydrogenation Catalysts. Electron Spin Resonance and Kinetic Studies // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1984. V. 80. N 7. P. 1985-1990.
41. Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V., De Rossi S., Ferraris G., Pistone A. Effects of Potassium Addition on the Acidity and Reducibility of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // Appl. Catal. A. 2003. V. 251. N 2. P. 255-266.
42. Исагулянц Г.В., Розенгард М.И., Дубинский Ю.Г. Катализическая ароматизация алифатических углеводородов. – М.: Наука. 1983. 160 с.
43. Cavani F., Koutyrev M., Trifirò F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A., Del Piero G. Chemical and Physical Characterization of Alumina-Supported Chromia-Based Catalysts and Their Activity in Dehydrogenation of Isobutane // J. Catal. 1996. V. 158. N 1. P. 236-250.
44. Gaspar A.B., Dieguez L.C. Distribution of Chromium Species in Catyalysts Supported on ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Performance in Dehydrogenation // J. Catal. 2003. V. 220. N 2. P. 309-316.
45. Gaspar A.B., Brito J.L.F., Dieguez L.C. Characterization of Chromium Species in Catalysts for Dehydrogenation and Polymerization // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 203. N 2. P. 251-266.
46. Hakuli A., Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I. Dehydrogenation of *i*-Butane on CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts // J. Catal. 1999. V. 184. N 2. P. 349-356.
47. Puurunen R.L., Beheydt B.G., Weckhuysen B.M. Monitoring Chromia/Alumina Catalysts *In Situ* during Propane Dehydrogenation by Optical Fiber UV-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy // J. Catal. 2001. V. 204. N 1. P. 253-257.
48. Weckhuysen B.M., Bensalem A., Schoonheydt R.A. *In situ* UV-VIS Diffuse Reflectance -Spectroscopy-on-Line Activity Measurements. Significance of Cr<sup>n+</sup> Species (n= 2, 3 and 6) in *n*-Butane Dehydrogenation Catalyzed by Supported Chromium Oxide Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998.V.94. N 14. P.2011-2014

49. Weckhuysen B.M., Verberckmoes A.A., Debaere J., Ooms K., Langhans I., Schoonheydt R.A. *In Situ* UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Relating Isobutane Dehydrogenation Activity with Cr-Speciation via Experimental Design // *J. Mol. Catal. A.* 2000. V. 151. NN 1-2. P. 115-131.
50. Nijhuis T.A.(Xander), Tinnemans S.J., Visser T., Weckhuysen B.M. Operando Spectroscopic Investigation of Supported Metal Oxide Catalysts by Combined Time-Resolved UV- VIS/Raman/On-Line Mass Spectrometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. N 20. P. 4361-4365.
51. 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.
52. Hakuli A., Kytökivi A., Krause A.O.I., Suntola T. Initial Activity of Reduced Chromia/Alumina Catalyst in *n*-Butane Dehydrogenation Monitored by On-Line FT-IR Gas Analysis // *J. Catal.* 1996. V. 161. N 1. P. 393-400.
53. 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.
54. 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.
55. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
56. Carrà S., Forni L. Catalytic Dehydrogenation of C<sub>4</sub> Hydrocarbons over Chromia-Alumina // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1972. V. 5. N 1. P. 159-198.
57. Шмулевич Э.А., Баснер М.Е., Большаков Д.А., Коробов В.И., Кобяков А.К., Нефедова А.И. Сопоставительный анализ кинетических моделей одностадийного вакуумного дегидрирования изопентана в изопрен (ОВДИ) и бутана в бутадиен-1,3 (ОВДБ) на промышленном алюмохромовом катализаторе ДВ-ЗМ6 // Материалы II Всесоюз. конф. по кинетике катализ. реакций «Кинетика-2». – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО АН СССР, 1975. Т. 2. С. 175-183.
58. Segawa K., Ishii N., Ueda H. ESR Spectrum of Chromium Oxide-Alumina Catalyst. Structure of the Catalyst and Its Dehydrogenation Activity // *J. Jap. Petrol. Inst.* 1979. V. 22. N 2. P. 84-90.
59. Петров И.Я., Фридман В.З., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И., Лиакумович А.Г. Особенности дегидрирования изопентана и изопентенов на алюмохромовых катализаторах // *Нефтехимия*. 1987. Т. 27. № 1. С. 63-71.
60. Григорьев В.Ф., Аронович Р.А., Большаков А.А. и др. Влияние содержания окиси хрома на поверхность активного компонента и каталитические свойства дегидрирующего алюмохромового катализатора // Сб. тр. НИИМСК (Ярославль). 1973. Вып. 1. С. 82-92.
61. Григорьев В.Ф., Большаков Д.А., Аронович Р.А., Яблонская А.И. О формировании активной поверхности алюмохромового катализатора одностадийного вакуумного дегидрирования *n*-бутана в бутадиен-1,3 // Сб. науч. тр. НИИМСК (Ярославль). 1979. Вып. 3. С. 16-27.
62. 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 CrO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts // *Langmuir*. 2004. V. 20. N 17. P. 7159-7165.
63. Jibril B.Y. Propane Oxidative Dehydrogenation over Chromium Oxide-Based Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2004. V. 264. N 2. P. 193-202.
64. 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.
65. 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.
66. Cherian M., Someswara Rao M., Yang W.-T., Jehng J.-M., Hirt A.M., Deo G. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Loading, Precursor and Surface Area // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 233. N 1-2. P. 21-33.
67. Lezanska M., Szymanski G.S., Pietrzyk P., Sojka Z., Lercher J.A. Characterization of Cr-MCM-41 and Al,Cr-MCM-41 Mesoporous Catalysts for Gas-Phase Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. N 4. P. 1830-1839.

□ Авторы статьи :

Петров  
Иван Яковлевич  
- канд.хим. наук, научн. сотр. лаб. физико-химии  
nanostructured 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. хими-  
ческой технологии твердого топлива и эко-  
логии КузГТУ  
Тел. 3842-58-60-39