

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

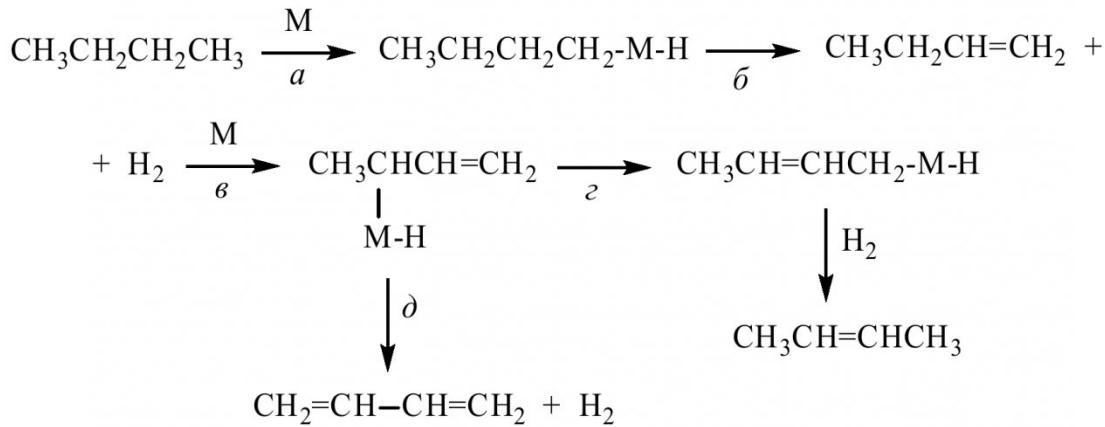
25. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Настоящая статья представляет собой завершающую часть серии обзоров по структуре и свойствам нанесенных хромсодержащих катализаторов [1-7]. В ней рассмотрены механизмы реакций неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов на оксиднохромовых системах, нанесенных на различные минеральные носители, в первую очередь, механизмы реакций в присутствии алюмохромовых (AX) композиций.

Механизмы реакций неокислительного дегидрирования углеводородов на оксиднохромовых катализаторах

К настоящему времени предложено несколько различных механизмов неокислительного дегидрирования углеводородов на ионах переходных металлов [8-12], которые вполне применимы также и для нанесенных оксиднохромовых систем.

Механизм «окислительного присоединения». Согласно Долгопольскому [8] реакция дегидрирования протекает по механизму «окислительного присоединения» углеводородов к иону переходного металла, находящегося в низших степенях окисления. В соответствии с этим механизмом, дегидрирование, например *n*-бутана, должно протекать через первичное образование α -бутина с дальнейшей миграцией двойной связи по следующей схеме [8]:



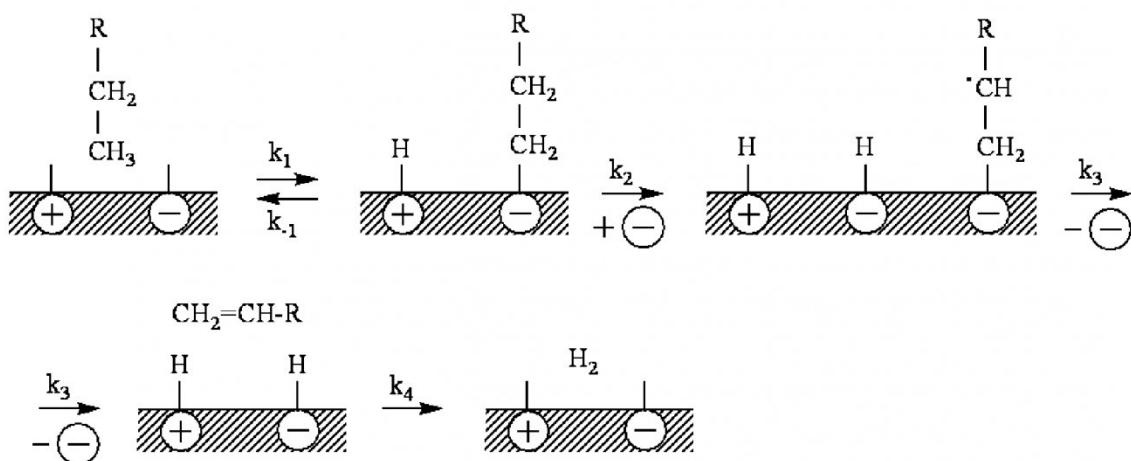
В реакции *a* более выгодно образование первичного металлоорганического соединения, распад которого на стадии *b* приводит к образованию α -олефина. Реакция *b* протекает с участием *a*-метиленовой группы у двойной связи, результатом чего является образование β -бутина (*г*) и бутадиена (*д*) [8]. С повышением глубины дегидрирования (и появлением кратной связи) скорость реакции дегидрирования возрастает, благодаря эффекту сопряжения двойной углерод-углеродной связи С-М [8].

Однако результаты кинетических исследований по дегидрированию углеводородов на АХ-катализаторах [9-11,13,14] не согласуются с вышеприведенной схемой и свидетельствуют о двухцентровом механизме протекания данной реакции.

В соответствии с современными представлениями [9-15], считается, что при дегидрировании парафиновых углеводородов до олефиновых на АХ катализаторах возможны два механизма: гомолитический и гетеролитический. В обоих случаях предполагается, что первой стадией рассматриваемого процесса

является хемосорбция углеводорода, которая происходит на поверхности катализатора с разрывом С-Н связи, при этом алкильная группа присоединяется к иону хрома с образованием поверхностного металлоорганического соединения. Активными центрами реакции дегидрирования являются координационно ненасыщенные ионы хрома, причем хемосорбция реагентов происходит путем заполнения октаэдрической координации этих ионов [9].

Гомолитический механизм неокислительного дегидрирования углеводородов. Согласно первому механизму, в процессе хемосорбции парафина на поверхности AX катализатора происходит гомолитический разрыв связи С-Н с образованием двух радикалов -RCH_2^\bullet и H^\bullet , которые связываются с находящейся на поверхности парой электронодонорных и электроноакцепторных центров, причем образующаяся связь должна быть в значительной степени ковалентной [9,10]. На следующей стадии от адсорбированного алкильного радикала отщепляется второй атом водорода, и, наконец, последними стадиями данного процесса являются стадии десорбции образовавшихся молекул олефина и водорода в газовую фазу [10].



Измерения электропроводности AX образцов в зависимости от температуры показали [16], что данные катализаторы являются полупроводниками амфотерной природы (*n*- или *p*-типа в зависимости от физических условий среды), и на их поверхности присутствуют как свободные электроны, так и «дырки». Поэтому гомолитический механизм реакции дегидрирования парафинов, а также влияние различных щелочных промоторов на дегидрирующую активность AX образцов могут быть интерпретированы в свете электронной теории катализа [10]. Схематично рассматриваемый механизм представлен на рис. 13, где (–) и (+) – соответственно свободные электроны и «дырки» на поверхности катализатора [10]. В рамках рассматриваемого механизма промотирующее влияние ионов щелочных металлов на дегидрирующую активность AX образцов может быть объяснено с учетом того факта, что, в зависимости от количества промотора и радиусов исходных и добавляемых ионов, последние могут либо замещать узловые атомы кристаллической решетки катализатора, либо занимать промежуточные позиции внутри или на поверхности кристалла [10]. Принимая во внимание, что радиусы ионов Al^{3+} и Cr^{3+} составляют соответственно 0,50 и 0,69 Å, а, например, ионов Li^+ и Na^+ – соответственно 0,60 и 0,95 Å, можно сделать вывод о том, что ионы Li^+ могут замещать ионы Cr^{3+} и Al^{3+} в кристаллической решетке AX катализатора намного лучше, чем ионы Na^+ (вследствие более высокого ионного радиуса последних, препятствующего их диффузии в решетке кристалла) [9,10]. Поэтому ионы Na^+ лишь в небольших количествах могут замещать ионы Cr^{3+} в решетке катализатора (как это имеет место в случае ионов Li^+ ; при высоких концентрациях они имеют тенденцию располагаться в промежутках между узлами решетки на поверхности катализатора).

В узловом положении одновалентный атом щелочного металла действует в рассматриваемом случае как акцептор электронов, поскольку си снабжает систему лишь одним электроном, тогда как для электронейтральности последней требуется три электрона. Недостающие два электрона извлекаются из общей электронной системы кристалла. Это приводит к появлению двух дополнительных «дырок» вблизи дефекта и снижает тем самым относительную концентрацию электронодонорных центров катализатора, необходимых для хемосорбции алкильных групп. В то же время одновалентный положительный ион в междоузлиях решетки катализатора действует как донор электронов, подавая в систему один дополнительный электрон и увеличивая тем самым количество электронодонорных центров на поверхности катализатора, что благоприятствует хемосорбции углеводородов [9,10]. Приведенная выше интерпретация позволяет объяснить отравляющее действие добавок ионов Li^+ и небольших количеств ионов Na^+ (массовая доля $\text{Na}_2\text{O} \leq 1\%$) на активность $\text{Cr}_2\text{O}_3(10\%)-\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в реакции дегидрирования *n*-бутана, а

также промотирующее влияние более высоких концентраций ионов Na^+ на дегидрирующую активность АХ образцов [10].

Гетеролитический механизм неокислительного дегидрирования углеводородов. Другой возможный механизм каталитического дегидрирования алканов на $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах (рис. 1) включает адсорбцию алкана на координационно ненасыщенном Cr^{3+} -центре, который может быть либо изолированным, либо в составе кластера (скопления ионов) [16].

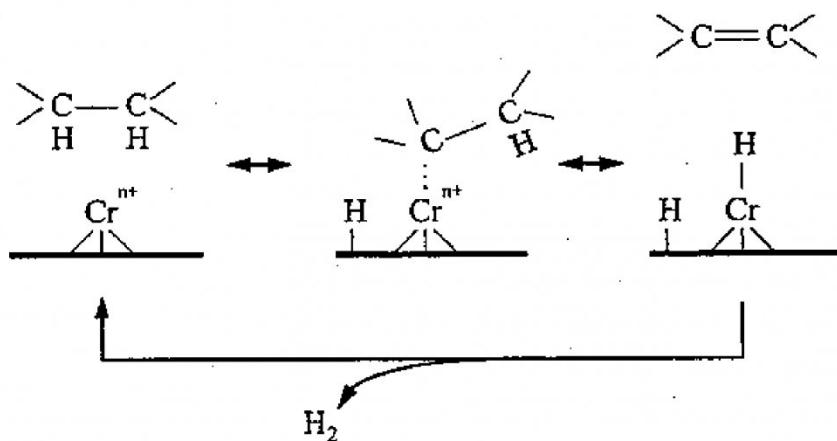
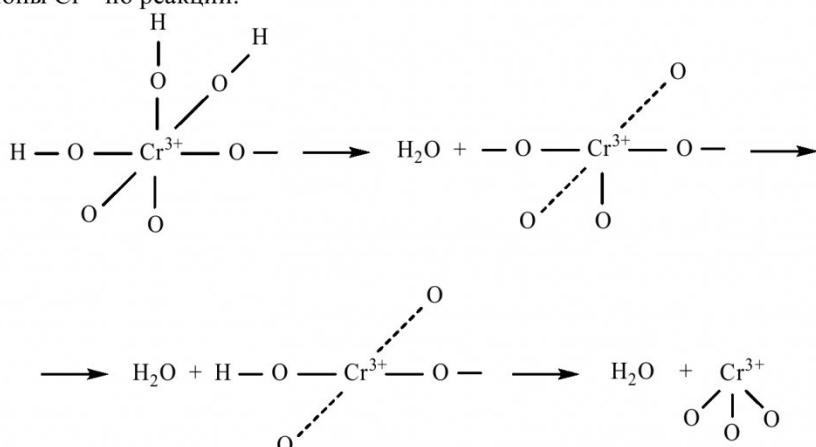


Рис. 1. Возможный механизм дегидрирования алканов на алюмохромовых катализаторах с участием координационно ненасыщенных ионов Cr^{3+} [16].

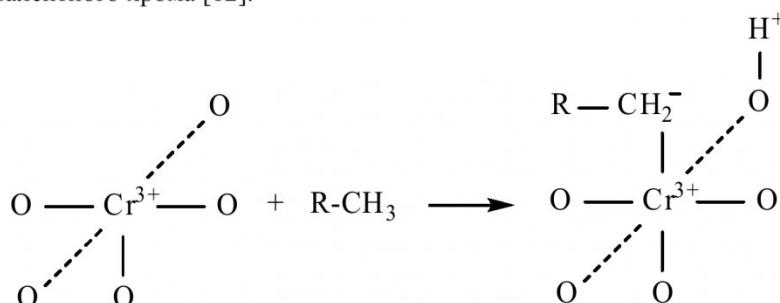
На второй стадии связь С-Н алкана рвется, и при этом образуются связи О-Н и Cr-С. На последней стадии процесса образуется алкен, который десорбируется с поверхности катализатора; при этом каталитическая поверхность регенерируется за счет образования H_2 . В этом механизме предполагается, что разрыв С-Н-связи в процессе хемосорбции углеводорода – гетеролитический процесс, генерирующий два иона, одновременно сорбирующиеся на поверхности катализатора и действующие как донор и акцептор электронной плотности; образующийся при этом углеводородный карбанион дает σ -связь с ионом хрома (вероятно, Cr^{3+}), а ион H^+ присоединяется к иону O^{2-} вблизи иона хрома [10-12]. Наиболее подробно данный механизм рассмотрен в работе Швеца и Казанского [12]. Авторы предполагают, что в процессе дегидратации АХ катализаторов при высоких температурах на их поверхности образуются координационно ненасыщенные ионы Cr^{3+} по реакции:



Приведенная схема отражает лишь изменение координации ионов Cr^{3+} и не претендует на правильную передачу стехиометрии процесса дегидратации поверхности АХ катализаторов, в котором также могут принимать участие и гидроксильные группы поверхности Al_2O_3 [12]. В ходе дегидратации поверхности АХ образцов происходит последовательное изменение исходной октаэдрической координации ионов Cr^{3+} до квадратно-пирамidalной, тетраэдрической и тригональной, из которых тетраэдрическая энергетически наименее выгодна и поэтому маловероятна. Наиболее активными же в реакции дегидрирования, по мнению авторов [12], являются ионы Cr^{3+} в квадратно-пирамidalной координации.

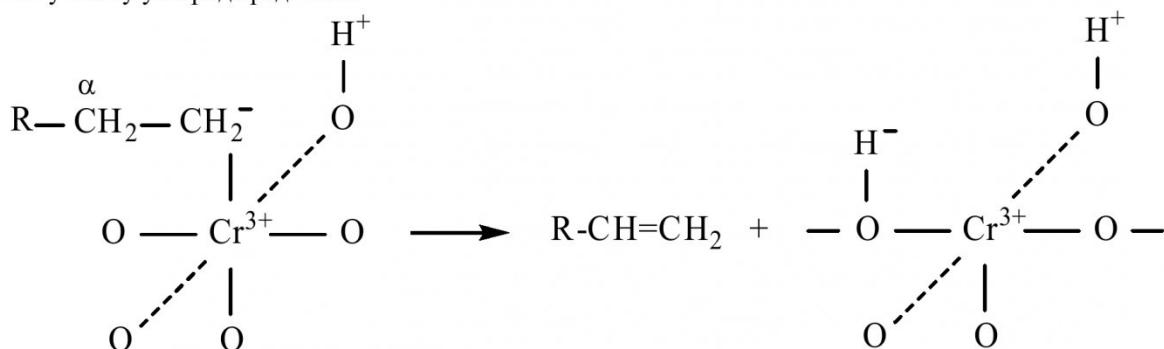
В результате адсорбции молекулы углеводорода на таких ионах может происходить поляризация одной из ее связей, что приводит к диссоциации углеводорода на протон, связанный с кислородом оксида алюминия, и отрицательно заряженный радикал $\text{R}-\text{CH}_2\sim$, связанный с ионом хрома за счет донорно-

акцепторной связи, образующейся при затягивании электронной пары с *p*-орбитали радикала на пустую d_{z^2} -орбиталь трехвалентного хрома [12]:

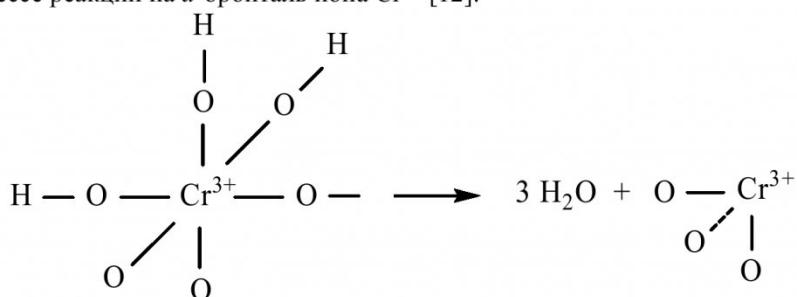


В этом процессе перенос заряда от углеводорода к иону хрома ограничен валентной оболочкой центрального иона металла, и, следовательно, никакой связи между хемосорбцией и электронными свойствами твердого тела (т. е. катализатора) не должно быть [11].

Отрыв второго атома водорода от адсорбированного углеводородного радикала может происходить в результате взаимодействия d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей центрального иона, на которых находится по одному электрону, с разрыхляющей орбитальной связью С-Н, находящейся в α -положении к отрицательно заряженному атому углерода радикала:



В результате переноса электрона с иона хрома на атом Н углеводородного радикала может происходить образование иона H^- . Возникающая свободная валентность, взаимодействуя с *p*-орбиталью атома углерода, несущего избыточный электрон, благоприятствует образованию двойной связи в молекуле адсорбированного углеводорода и десорбции образовавшегося олефина; избыточный электрон радикала переходит в процессе реакции на *d*-орбиталь иона Cr^{3+} [12].



В рамках рассматриваемого механизма дегидрирования отмечавшееся ранее [1-4] снижение дегидрирующей активности АХ катализаторов при чрезмерной дегидратации их поверхности объясняется образованием тригонально координированных ионов Cr^{3+} по реакции (2), а промотирующее действие оксидов щелочных металлов на дегидрирующую активность АХ образцов авторы предложенного механизма [12] объясняют более селективным образованием в присутствии Me_2O ионов Cr^{3+} в квадратно-пирамидальной координации. Образование на поверхности промотированных щелочными добавками АХ катализаторов групп -О-Me (вместо гидроксильных) способствует уменьшению десорбции воды (из-за отсутствия водорода) с поверхности образцов при высоких температурах и тем самым препятствует образованию неактивного тригонально координированного хрома (ІІІ); вместе с тем, не исключается также возможность повышения селективности промотированных АХ-катализаторов в реакции дегидрирования за счет отравления ионами щелочных металлов кислых центров на поверхности оксида алюминия [12].

Механизм дегидрирования этана. Сравнительно недавно Олсбаем и сотр. [17] был предложен механизм дегидрирования этана на $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, который по своей сути напоминает гетеролитический механизм, рассмотренный в работах [10-12,16]. По мнению авторов [17], дегидрирование C_2H_6 на

нанесенных оксиднохромовых системах протекает через торцевую диссоциативную адсорбцию этана на активном центре Cr^{3+} -O, находящемся на поверхности катализатора. В рассматриваемом механизме (рис. 2) активация связи C-H начинается с реакции алкана с координационно-ненасыщенным моноядерным центром Cr^{3+} (который по своей структуре аналогичен предложенному Де Росси и сотр. [18]), что приводит к образованию новой OH-группы и связи Cr-алкил. Алкан образуется в результате перехода водорода от алкила к Cr, и эта стадия реакции считается лимитирующей. Реакционный цикл завершается образованием H_2 и регенерацией активного центра Cr^{3+} -O. В возможном параллельном механизме предполагается присоединение этана к хромгидридному центру, образующемуся в первом цикле, что приводит к образованию Cr-этила и молекулярного H_2 ; этот реакционный цикл завершается переносом β -H к Cr и десорбцией этилена. Результаты нестационарных кинетических экспериментов показывают, что ни перенос β -H от этилпроизводных к Cr, ни десорбция этилена не являются лимитирующими стадиями рассматриваемого процесса; лимитирующей стадией исследуемой реакции, по данным авторов [17], является адсорбция этана. Подобный вывод свидетельствует в пользу «гидридного» маршрута данной реакции, в котором этан адсорбируется на Cr-H-центре, что приводит к образованию $\text{Cr-C}_2\text{H}_5$ и молекулы водорода.

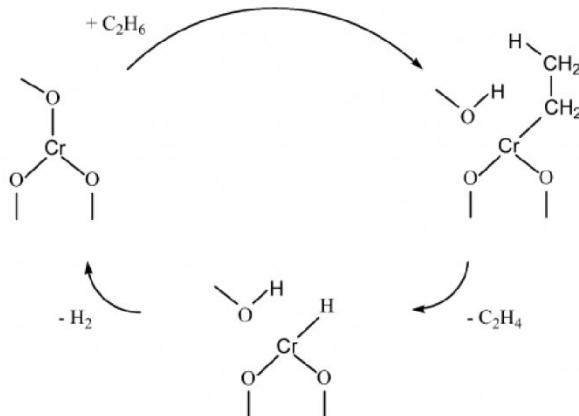
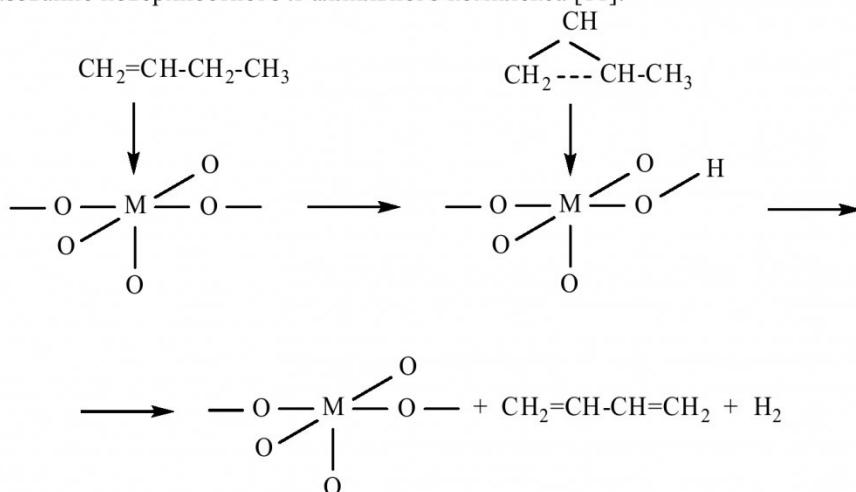


Рис. 2. Схема механизма реакции дегидрирования алканов на активном центре Cr^{3+} -O [17].

Следует отметить, что дегидрирующая активность исследуемых катализаторов, была обусловлена именно ионами хрома, а не коксовых отложений, образующимися в ходе начальной активации катализатора. Этот вывод авторы [17] сделали на основании данных экспериментов с меченными атомами (^{13}C -этаном и дейтерием), которые показали, что никакого изотопного обмена в молекулах этилена не наблюдалось.

Хотя в большинстве работ авторы склоняются в пользу гетеролитического маршрута дегидрирования парафинов, на практике этот процесс в присутствии АХ-катализаторов, по-видимому, может одновременно осуществляться как по гомолитическому, так и по гетеролитическим механизмам, что может зависеть от многих факторов, например, от способа приготовления катализатора и условий его предварительной обработки и эксплуатации [11].

Механизм дегидрирования олефинов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах. Механизм образования диенов при дегидрировании олефинов на АХ катализаторах, вероятно, включает промежуточное образование поверхностного л-аллильного комплекса [11]:



В соответствии с этим механизмом диены образуются через последовательное отщепление атомов водорода от CH_3 -групп, находящихся вблизи аллильной системы [11].

Механизмы реакций окислительного дегидрирования углеводородов на оксиднохромовых катализаторах

Считается [19], что окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов на оксиднохромовых катализаторах может осуществляться по двум направлениям. В частности, возможные маршруты образования этилена из этана представлены на схеме, изображенной рис. 3.

Лимитирующей стадией здесь обычно считается стадия активации этана с образованием этильного радикала, адсорбированного на поверхности катализатора.

Далее на хромсодержащих катализаторах, как и в случае многих других систем на основе оксидов переходных металлов [20,21], реакция протекает по поверхностному механизму Марса-ван Кревелена через промежуточное образование этокси-производных ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_s^-$).

Причем среди кислородных форм, принимающих участие на этой стадии реакции, важную роль играют нуклеофильные ионы O_s^{2-} , которые отдает катализатор для осуществления данного процесса. С повышением температуры разложение этокси-производных до этилена оказывается более выгодным, чем их более глубокое окисление до оксидов углерода; это согласуется с ростом селективности по этилену при увеличении температуры процесса [19].

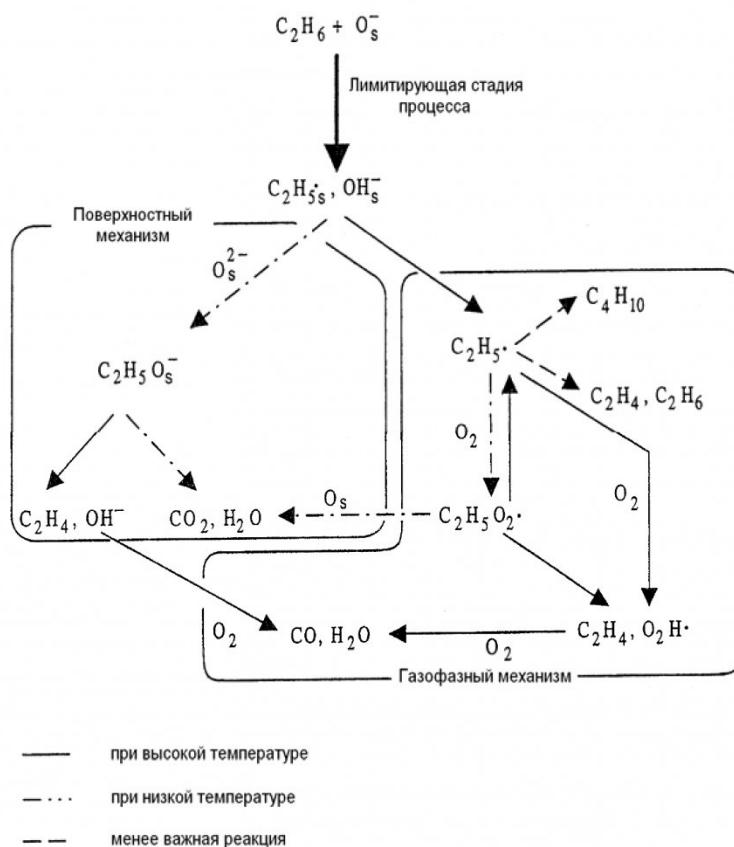


Рис. 3. Обобщенный механизм процесса окислительного дегидрирования этана на оксидных катализаторах по имеющимся литературным данным [19].

Аналогичный механизм был предложен Рао и сотр. [22] и для реакции окислительного дегидрирования пропана на оксидных хромциркониевых системах (рис. 4).

Согласно полученным авторами [22] данным, высокая активность $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в реакции окислительного дегидрирования обеспечивается поверхностными монохроматами и полихроматами, тогда как кристаллы объемной фазы Cr_2O_3 являются неактивными в рассматриваемом процессе.

Однако, если активация алкана на поверхности катализатора может происходить лишь при повышенных температурах (например, в случае оксидов щелочноземельных и редкоземельных металлов), то более вероятен второй (газофазный) механизм, включающий десорбцию адсорбированного алкильного радикала и его последующую реакцию с молекулярным кислородом в газовой фазе (рис. 3).

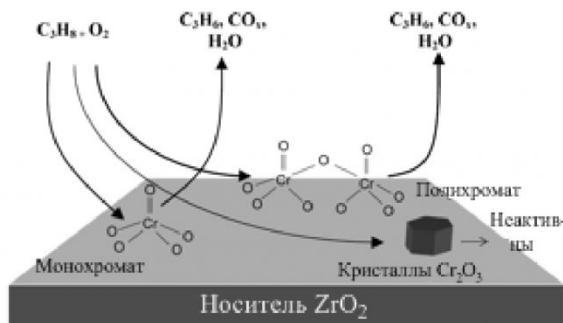


Рис. 4. Механизм реакции окислительного дегидрирования пропана на $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ -катализаторах [22].

На практике может быть иметь место и более сложная ситуация, рассмотренная в работе Джибрила [23] для превращений пропана в ходе его окислительного дегидрирования на нанесенных оксиднохромовых катализаторах.

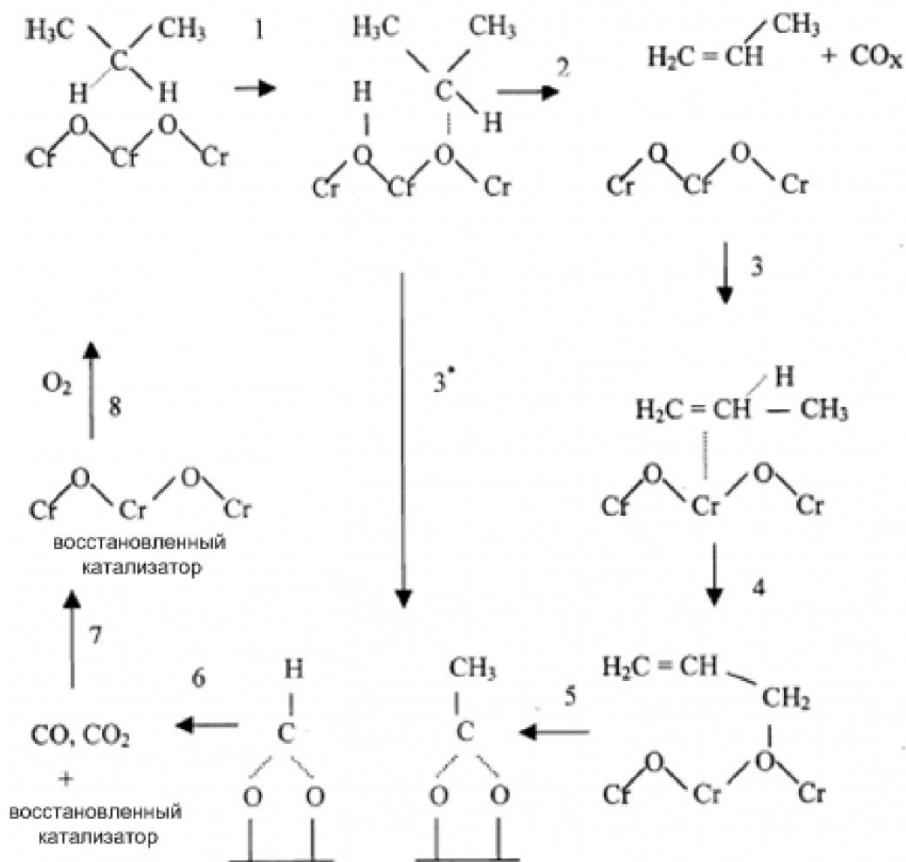
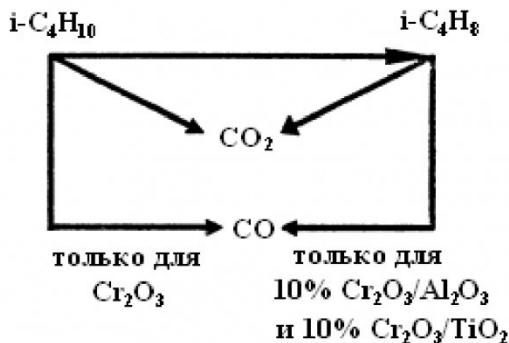


Рис. 5. Механизм реакции окислительного дегидрирования пропана на нанесенных оксиднохромовых катализаторах по Джибрилу [23].

Согласно схеме, предложенной Джибрилом (см. рис. 5), в окислительных превращениях пропана могут участвовать как решеточный кислород катализатора, так и кислород, адсорбированный на его поверхности, а также кислород газовой фазы. В результате расходования решеточного кислорода и восстановления катализатора на его поверхности появляются решеточные кислородные вакансии. Газофазный кислород реокисляет восстановленный катализатор. Окислительно-восстановительный характер катализатора – один из важнейших факторов, которые определяют оптимальную активность и селективность катализатора. Однако одним из требований реализации данного механизма является наличие определенной степени восстановленности металлоксидного катализатора. Если катализатор будет легко восстанавливаться, то в данном процессе будет преобладать реакция глубокого окисления пропана до CO_x . С другой стороны, слишком низкая восстанавливаемость приведет к тому, что катализатор будет неактивным.

Кроме того, в таком катализаторе роль газообразного кислорода прямо или косвенно связана с заполнением решеточной кислородной вакансии [20]. Катализатор состава 10 вес.% Cr/Al₂O₃ может не удовлетворять этим условиям. Как следует из данных температурно-программированного восстановления, указанный катализатор обладает высокой восстанавливаемостью, а также, согласно [24], имеет высокую поверхность и содержит большое количество адсорбированного поверхностного кислорода. Поэтому при низких конверсиях C₃H₈ (до 2,8%) единственными продуктами, образующимися в его присутствии, являются оксиды углерода (CO_x). При более высоких степенях превращения образуется пропилен, вероятно, за счет короткоживущих оксигенатов, которые далее могут конвертироваться либо в пропилен, либо в CO_x (в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5). Такая схема подтверждается зависимостью выхода пропилена от давления кислорода. Поэтому, вследствие высокой восстанавливаемости и доступности активного электрофильного кислорода, адсорбированного на поверхности, реакция превращения пропана на исследованных Джибрилом АХ-катализаторах может не соответствовать механизму типа Марса-Ван Кревелена. Другими причинами такого несоответствия могли бы быть относительно медленная диффузия решеточного кислорода и значительная разница между скоростью восстановления и реокисления катализатора [21]. Медленная диффузия вполне возможна при сравнительно низких температурах, выбранных для данной реакции. В результате этого наблюдаемые скорости исследуемого процесса могут быть описаны в рамках механизма Ридила, где в реакции участвуют адсорбированный пропан и газофазный кислород [23].

Результаты группы польских авторов [25] показывают, что в ходе окислительного дегидрирования изобутана на аморфном и кристаллическом оксидах хрома (III) образование CO протекает по параллельному маршруту, тогда как в случае нанесенных оксиднохромовых катализаторов (10% Cr₂O₃/Al₂O₃ и 10% Cr₂O₃/TiO₂) его образование происходит только по последовательной схеме (из изобутилена). Степень превращения изобутилена, как и скорость адсорбции кислорода на исследованных авторами [25] катализаторах уменьшаются в ряду: α-Cr₂O₃ > аморф. Cr₂O₃ > 10% Cr₂O₃/Al₂O₃ > 10% Cr₂O₃/TiO₂. Однако, для селективностей по изобутилену наблюдается совершенно другая последовательность: 10% Cr₂O₃/Al₂O₃ > 10% Cr₂O₃/TiO₂ > аморф. Cr₂O₃ > α-Cr₂O₃. Примечательно, что селективность указанных катализаторов по CO₂ возрастает в той же самой последовательности. Механизм окислительного дегидрирования изобутана, по мнению этих авторов, может быть описан следующей последовательно параллельной схемой:



Следует отметить, что последовательно-параллельный механизм типичен для реакций парциального окисления углеводородов, и он обычно реализуется на большинстве катализаторов оксидного типа [20,26-29].

Заключение

Анализ литературных данных, приведенных в данной статье и предыдущих обзорах этой серии [1-7], позволяет сделать ряд важных выводов относительно структуры и каталитических свойств нанесенных оксиднохромовых систем в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов.

- При относительно низких концентрациях хрома и невысоких температурах прокаливания нанесенные на минеральные носители оксиднохромовые композиции могут рассматриваться как аналоги нанесенных оксидномолибденовых и оксиднованадиевых катализаторов монослоистого типа. В процессе пропитки минеральных носителей хроматными растворами происходит взаимодействие хромат-анионов с поверхностными гидроксильными группами подложек, причем в первую очередь идет взаимодействие с наиболее основными OH-группами, а по мере увеличения степени покрытия поверхности носителя хроматными комплексами, с хромат-анионами начинают реагировать менее основные гидроксильные группы. Процессы адсорбции хромат-ионов на поверхности минеральных носителей (особенно из подкисленных растворов) в большинстве случаев могут быть описаны в рамках электростатической модели, согласно которой

основными факторами, влияющими на адсорбцию, считаются заряд иона, значение рН пропитывающего раствора (IEP) и величина изоэлектрической точки носителя. Однако из основных растворов адсорбция хромат-ионов может происходить также и по альтернативным механизмам. В нанесенных хромсодержащих композициях с низкой концентрацией хрома преобладают монохроматные структуры (CrO_4^{2-}), но с ростом содержания хромового компонента их доля снижается, а доля димеров ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), тримеров ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) и тетramerов ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) возрастает. Причем во всех поверхностных оксиднохромовых соединениях реализуется предпочтительно тетраэдрическая координация ионов Cr^{6+} . При концентрациях хрома выше уровня монослоиного покрытия хром агрегируется на поверхности носителя в виде отдельной фазы; при низких температурах прокаливания ($T < 400^\circ\text{C}$) она представляет собой кристаллы CrO_3 , а при более высоких температурах – преимущественно $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, но не высший оксид металла (как это имеет место в случае нанесенных оксидномолибденовых и оксиднованадиевых систем).

2. Структуру нанесенных алюмохромовых (AX) катализаторов на основе γ - или $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при обычных температурах термообработки ($T \sim 500\text{-}600^\circ\text{C}$), можно представить как неравномерный по глубине (обогащенный хромом в приповерхностных слоях) ограниченный твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 , покрытый рентгеноаморфными поверхностными соединениями хрома. При низких содержаниях хрома в этих поверхностных рентгеноаморфных структурах превалируют ионы Cr(VI), а при высоких – ионы Cr(III). При концентрациях хрома выше уровня монослоиного покрытия хром сегрегируется на поверхности алюмооксидного носителя в отдельную фазу, причем, как правило, в виде $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, но не высшего оксида, как это имеет место в случае нанесенных оксидномолибденовых и оксиднованадиевых систем. С этой точки зрения прокаленные алюмохромовые катализаторы не могут в полной мере рассматриваться как аналоги нанесенных алюмомолибденовых и алюмованадиевых композиций монослоиного типа. В отличие от алюмомолибденовых и алюмованадиевых катализаторов, в которых нанесенные оксиды (MoO_3 и V_2O_5) являются типичными минерализаторами, способствующими протеканию процессов спекания и фазовых превращений Al_2O_3 , в алюмохромовых системах оксид хрома (III), образующийся при разложении хромсодержащих прекурсоров, оказывает лишь слабое минерализующее, а при определенных условиях и стабилизирующее воздействие на фазовый состав и текстуру алюмооксидного носителя. На поверхности окисленных алюмохромовых катализаторах ионы хрома могут находиться в состояниях окисления $6+$, $5+$ и $3+$. Ионы Cr^{6+} преобладают при низких концентрациях хрома; они тетраэдрически координированы анионами кислорода и находятся, главным образом, в составе поверхностных хроматных структур. Концентрация этих ионов в окисленных алюмохромовых образцах коррелирует с поверхностью нанесенного оксида хрома, и доля их снижается с увеличением общего содержания хрома в катализаторах. Ионы Cr^{3+} в окисленных AX-катализаторах могут находиться либо в виде δ -фазы, состоящей из далеко расположенных и не взаимодействующих между собой ионов Cr^{3+} в тригонально или тетрагонально искаженном октаэдрическом поле (при содержаниях $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 10$ масс.%), либо в виде магнитноконцентрированной β -фазы, появляющейся при концентрациях $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 5$ масс.% и обусловленной ионами Cr^{3+} с достаточноенным обменным взаимодействием. Небольшая часть ионов хрома ($\leq 7\text{-}10$ масс.% от всех атомов хрома) находится на поверхности окисленных AX-катализаторах в виде так называемой γ -фазы, представляющей собой ионы Cr^{5+} в квадратнопирамидальной и/или тетраэдрической координациях, причем квадратнопирамидальное окружение явно преобладает.

3. При восстановлении окисленных AX-катализаторов ионы Cr^{6+} и Cr^{5+} переходят, как правило, в ионы Cr^{3+} ; однако с уменьшением концентрации хрома температуры восстановления растет доля ионов Cr^{6+} , восстанавливающихся до Cr^{5+} . Ди- и полихроматные структуры, образующиеся при высоких концентрациях Cr_2O_3 на поверхности AX-катализаторов, восстанавливаются значительно легче мономерных хроматов, характерных для малых содержаний хрома. Реокисляемость различных структур хрома соответствует их восстанавливаемости: ионы хрома, которые легче всех восстанавливаются, быстрее всех и реокисляются. При температурах 500°C и выше ионы хрома могут восстанавливаться водородом до состояния окисления Cr^{2+} и/или Cr^0 , но образование этих ионов в условиях реакции дегидрирования углеводородов рядом авторов оспаривается. На поверхности AX-катализаторов присутствуют кислотные центры различной силы (в основном, льюисовской природы). Кроме того, имеются также и сильные основные центры, но их количество значительно меньше наблюдаемого на поверхности исходного оксида алюминия. Величина общей кислотности и распределение кислотных центров по силе в окисленных AX-катализаторах зависят как от концентрации Cr_2O_3 , так и от природы Al_2O_3 , а также от природы и содержания щелочных промоторов. Общая кислотность восстановленных AX-образцов лишь в незначительной степени повышается с ростом концентрации хрома и определяется, в основном, кислотностью исходного оксида алюминия, но распределение кислотных центров по силе в восстановленных AX-катализаторах достаточно сильно зависит от содержания Cr_2O_3 . Щелочные промоторы подавляют льюисовскую кислотность и одновременно увеличивают силу поверхностных основных центров AX-образцов в последовательности: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Кроме того, щелочные добавки увеличивают удельную поверх-

ность АХ-катализаторов (особенно при малых содержаниях промотора), стабилизируя шпинельную структуру алюмооксидного носителя и способствуя кристаллизации различных аморфных фаз, если последние присутствуют на поверхности катализаторов; указанные эффекты ослабляются с уменьшением концентрации промотора и увеличением его заряда.

4. Основные закономерности формирования структуры поверхностных соединений хрома на различных оксидных подложках (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO и др.) при содержаниях Cr_2O_3 ниже уровня монослоистого покрытия поверхности носителя аналогичны наблюдаемым при формировании поверхностных структур в молибден- и ванадийсодержащих катализаторах на минеральной основе. Иными словами, молекулярная структура и восстановляемость оксосоединений хрома, нанесенных на минеральные носители, определяются не только общим содержанием хрома в образцах, но также кислотно-основными характеристиками самих носителей и степенью взаимодействия с ними нанесенных форм CrO_x ; при этом независимо от типа минеральной подложки, с увеличением степени покрытия ее поверхности оксидом хрома (VI) и повышением температуры прокаливания наблюдается тенденция к усилению агрегации соединений хрома и возрастанию доли более полимеризованных хромсодержащих кислородных комплексов: $\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{Cr}_4\text{O}_{13} \rightarrow \text{CrO}_3$. Однако CrO_3 термически гораздо менее стабилен, чем MoO_3 и V_2O_5 . Поэтому в нанесенных хромсодержащих катализаторах после прокаливания при обычных температурах (500–600°C) свободный оксид хрома присутствует в виде Cr_2O_3 , а не CrO_3 . Структура монохромат-иона (CrO_4^{2-}) на поверхности более основных оксидов (ZrO_2 , Al_2O_3) имеет, как правило, моно-оксо-конфигурацию (т.е. содержит одну двойную связь $\text{Cr}=\text{O}$), тогда как на поверхности более кислотного носителя (SiO_2), монохромат-ион, по-видимому, имеет ди-оксо-конфигурацию (т.е. содержит две терминальные $\text{Cr}=\text{O}$ -группы). На некоторых минеральных подложках (особенно Al_2O_3 , CeO_2 и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) часть ионов Cr^{3+} может внедряться в решетку носителя с образованием твердых растворов. В случае использования носителей с ярко выраженнымми основными свойствами (MgO) прокаливание при повышенных температурах приводит также к образованию объемных фаз нестехиометрических хроматов металлов [типа $\text{Mg}_x(\text{CrO}_4)_y$]. Кроме того, структура поверхностных соединений хрома в нанесенных оксиднохромовых катализаторах зависит также от метода приготовления образцов и природы хромсодержащих прекурсоров. Введение добавок оксидов щелочных металлов в нанесенные оксиднохромовые системы уменьшает кислотность их поверхности и снижает их восстановляемость. При восстановлении нанесенных хромсодержащих систем окисленные $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ -содержащие структуры восстанавливаются до ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , причем соотношение образующихся ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} зависит как от общего содержания хрома в образцах, так и от природы носителя.

5. Нанесенные оксиднохромовые катализаторы (в первую очередь, алюмохромовые и хромцирконевые системы) обладают очень высокой активностью и селективностью в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов. С ростом содержания хрома их дегидрирующая активность изменяется симбатно с изменением поверхности нанесенного оксида хрома, проявляя экстремальный характер зависимости с максимумом при 10–20 вес.% Cr_2O_3 . На активность и селективность нанесенных хромсодержащих катализаторов, особенно на начальных стадиях процесса, большое влияние оказывает кислотность их поверхности, причем для достижения высоких показателей дегидрирования требуется некое оптимальное значение величины этой кислотности. Нейтрализация сильных кислотных центров в хромсодержащих катализаторах путем введения в их состав добавок оксидов щелочных металлов способствует снижению выходов продуктов крекинга и изомеризации углеводородов, что приводит к существенному улучшению селективности процесса дегидрирования углеводородов в целом. Однако щелочные добавки приводят не просто к улучшению избирательности катализатора, но также и к существенному повышению выходов продуктов дегидрирования. С увеличением радиуса щелочного иона в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ возрастает сила поверхностных основных центров в промотированных АХ-образцах, и ее изменения примерно совпадают с последовательностью изменения дегидрирующих свойств этих катализаторов. Приблизительно до 5–8 масс.% Me_2O щелочные добавки действуют как промоторы, а при более высоких их концентрациях коксообразование и крекинг углеводородов вновь увеличиваются; возможно, это связано с изменением механизма побочных реакций. Значительное влияние на характер протекания процесса и распределение продуктов дегидрирования углеводородов оказывают предварительное восстановление хромсодержащих катализаторов, которое, в первую очередь, сказывается на изменении их индукционного периода (т.е. периода разработки катализаторов). Кроме того, огромное влияние на дегидрирующие свойства нанесенных хромсодержащих композиций оказывает также присутствие водяного пара в реакционной системе; так, в присутствии воды активность АХ-катализаторов в реакциях дегидрирования парафиновых углеводородов резко падает. Дегидрирующая активность нанесенных хромсодержащих контактов зависит также от природы носителя и свойств хромового прекурсора, использовавшегося при приготовлении образцов, поскольку эти факторы оказывают влияние на степень взаимодействия.

ствия ионов хрома с подложкой, дисперсность активной фазы и кислотность поверхности получаемых катализаторов.

6. 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 окисдантта 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 монослоистого 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 катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов резко падают. Анализ литературных данных показывает, что в случае использования подходящего носителя, эффективного окисдантта (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.).

7. В реакциях как неокислительного, так и окислительного дегидрирования углеводородов на оксиднохромовых катализаторах основную роль играют поверхностные, легко восстанавливющиеся (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 Cr^{5+} , а в восстановленной форме – относительно небольшие кластеры ионов Cr^{3+} и частично (при глубоком восстановлении) ионы хрома с более низкими степенями окисления (возможно, ионы Cr^{2+}). Активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов обусловлена, в основном, поверхностными координационно ненасыщенными ионами Cr^{3+} . Вклад ионов хрома с более низкими степенями окисления (например, Cr^{2+}), а также ионов Cr^{3+} , не участвующих в окислительно-восстановительных превращениях в ходе реакции (и/или входящих в состав объемной фазы Cr_2O_3), в общий выход продуктов дегидрирования, по-видимому, незначителен. В реакциях неокислительного дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов дегидрирующая активность нанесенных оксиднохромовых систем также обусловлена поверхностными ионами хрома (вероятно, изолированными ионами 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.

8. К настоящему времени предложено два основных механизма неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов на нанесенных оксиднохромовых катализаторах: гомолитический и гетеролитический. Согласно первому из них, в процессе хемосорбции парафина на поверхности катализатора происходит гомолитический разрыв связи C-H с образованием двух радикалов $-\text{RCH}_2^\bullet$ и H^\bullet , которые связываются с находящейся на поверхности парой электронодонорных и электроноакцепторных центров,

причем образующаяся связь должна быть в значительной степени ковалентной. На следующей стадии от адсорбированного алкильного радикала отщепляется второй атом водорода, и, наконец, последними стадиями данного процесса являются стадии десорбции образовавшихся молекул олефина и водорода в газовую фазу.

Гетеролитический механизм каталитического дегидрирования алканов на оксиднохромовых катализаторах включает адсорбцию алкана на координационно ненасыщенном Cr^{3+} -центре, который может быть либо изолированным, либо в составе кластера (скопления ионов). Затем на второй стадии процесса связь C-H алкана рвется, и при этом образуются связи O-H и Cr-C. Разрыв C-H-связи здесь рассматривается как гетеролитический процесс, генерирующий два иона, одновременно сорбирующиеся на поверхности катализатора и действующие как донор и акцептор электронной плотности; образующийся при этом углеводородный карбанион дает σ -связь с ионом хрома (вероятно, Cr^{3+}), а ион H^+ присоединяется к иону O^{2-} вблизи иона хрома. На последней стадии процесса образуется алкен, который десорбируется с поверхности катализатора; при этом каталитическая поверхность регенерируется за счет образования H_2 .

Считается, что окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов на оксиднохромовых катализаторах, как и на других оксидных системах (оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и т.д.), протекает по механизму Марса-ван Кревелена, в котором предполагается стадийная адсорбция алкана на кислородном центре с последующей десорбцией молекул воды и олефина и дальнейшей адсорбцией молекулы кислорода на образующихся вакансиях для завершения каталитического цикла. Однако, вследствие высокой восстановляемости некоторых оксиднохромовых систем и доступности активного электрофильного кислорода, адсорбированного на их поверхности, процесс превращения алканов может также протекать и по механизму Ридила, где в реакции участвуют адсорбированный углеводород и газо-фазный кислород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. 49-64.
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. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 24. Природа активных центров дегидрирования углеводородов в нанесенных оксиднохромовых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2009. № 5. С.83-94.
8. *Долголюк Б.А.* О механизме элементарных актов и каталитических реакциях, протекающих через стадию металлоорганических соединений. 1. Дегидрирование углеводородов // Кинетика и катализ. 1978. Т. 22. № 4. С. 807-825.
9. *Жермен Дж.* Каталитические превращения углеводородов. – М.: Мир, 1972. – 308 с.

10. Carrà S., Forni L., Vintani C. Kinetics and Mechanism in Catalytic Dehydrogenation of *n*-Butane over Chromia-Alumina // J. Catal. 1967. V. 9. N 1. P. 154-165.
11. Carrà S., Forni L. Catalytic Dehydrogenation of C₄ Hydrocarbons over Chromia-Alumina // Catal. Rev. Sci. Eng. 1972. V. 5. N 1. P. 159-198.
12. 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.
13. Шмulevich 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-3М6 // 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.
14. Kramarz W., Parkitny B., Zajecki J. Kinetyka odwodornienia butanu do butenow z butadiene na katalizatorze chromowoglinowym // Nafta (PRL)/ 1986/ V. 42. N 12. S. 338-341.
15. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. Alkane Dehydrogenation over Supported Chromium Oxide Catalysts // Catal. Today. 1999. V. 51. N 2. P. 223-232.
16. Poole C.P., McIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
17. Olsbye U., Virnovskaia A., Prytz Ø., Tinnemans S.J., Weckhuysen B.M. Mechanistic Insight in the Ethane Dehydrogenation Reaction over Cr/Al₂O₃ Catalysts // Catal. Lett. 2005. V. 103. NN 1-2. P. 143-148.
18. 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.
19. 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.
20. Mamedov E.A., Cortes Corberan V. Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks // Appl. Catal. A. 1995. V. 127. NN 1-2. P. 1-40.
21. Kung H.H., Kung M.C. Oxidative Dehydrogenation of Alkanes over Vanadium-Magnesium-Oxides // Appl. Catal. A. 1997. NN 1-2. V. 157. P.105-116.
22. 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.
23. Jibril B.Y. Propane Oxidative Dehydrogenation over Chromium Oxide-Based Catalysts // Appl. Catal. A. 2004. V. 264. N 2. P. 193-202.
24. Iwamoto M., Yoda Y., Yamazoe N., Seiyama T. Study of Metal Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 4. Oxygen Adsorption on Various Metal Oxides // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. N 24. P. 2564-2570.
25. 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.
26. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. Kinetics and Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium, Molybdenum, and Tungsten Oxides // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 6. P. 1292-1299.
27. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 2002. V. 209. N 1. P. 35-42.
28. Argyle M.D., Chen K., Bell A.T., Iglesia E. Ethane Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. N 21. P. 5421-5427.
29. Lemonidou A.A. Oxidative Dehydrogenation of C₄ Hydrocarbons over VMgO Catalyst – Kinetic Investigations // Appl. Catal. A. 2001. V. 216. NN 1-2. P. 277-284.

□ 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