

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

19. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТО- РОВ

Данная публикация является продолжением серии обзоров, посвященных описанию структуры и свойств нанесенных оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. Как и в первой части этой серии [1], в ней основное внимание уделено характеристике алюмохромовых (AX) систем, которые чаще всего используются в качестве катализаторов дегидрирования углеводородов.

Фазовый состав алюмохромовых катализаторов. Фазовый состав нанесенных AX-катализаторов достаточно подробно описан в работах [2-8]. Установлено [2-4], что в AX-образцах, приготовленных пропиткой γ - или η -оксида алюминия соединениями хрома и содержащих до ~15 масс.% Cr_2O_3 , преобладает в основном шпинельная фаза исходного носителя; при более высоких концентрациях хрома дополнительно появляется корундовая фаза. Шпинельная фаза (т.е. кубическая γ - или η -фаза, имеющая кристаллическую решетку исходного Al_2O_3) представляет собой ограниченный твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 . Приповерхностные слои шпинельной фазы более богаты Cr_2O_3 , чем внутренняя часть кристаллов,

т.е. имеет место градиент концентрации Cr_2O_3 в кристаллах частиц катализатора [3]. Необходимо отметить, что приповерхностные слои по соотношению компонентов близки к насыщенному твердому раствору даже в катализаторах с малым содержанием хрома [3]. Корундовая фаза состоит преимущественно из $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, но может включать также и твердые растворы Al_2O_3 в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2,3]. Образование твердых растворов состава $\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ со структурой корунда обычно происходит за счет взаимодействия частиц кристаллического Cr_2O_3 с алюмооксидным носителем при высоких температурах прокаливания ($\geq 800^\circ\text{C}$), причем в результате внедрения оксида хрома в решетку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ последняя слегка расширяется [9]. Формирование твердых алюмохромовых растворов облегчается с увеличением температуры и времени прокаливания [2,7]. Фазовый состав алюмохромовых катализаторов, полученных методом соосаждения, практически не отличается от импрегнированных AX-систем, но твердые растворы Cr_2O_3 в Al_2O_3 в них образуются гораздо легче; причем с увеличением содержания хрома и температуры прокаливания твердые растворы шпинельного типа (γ -фаза) переходят в твердые растворы корундового типа (α -фаза) (см. табл. 1) [7,8].

Фазовый состав алюмохромовых образцов,

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания и содержания Cr_2O_3 на фазовый состав алюмохромовых катализаторов [7]

Концентрация Cr_2O_3 (мол.%)	Фазовый состав алюмохромовых катализаторов			
	Temperatura prokaliwaniya (°C)			
	500	750	900	1400
5,3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$
9,2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$
19,6	$\gamma\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$
43,7	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$

Обозначения: $\gamma\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ – твердый раствор Cr_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

$\alpha\text{-}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ – твердый раствор Cr_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

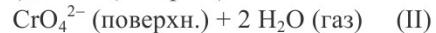
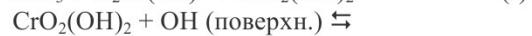
полученных совместным прокаливанием смесей Al- и Cr-содержащих компонентов, зависит не только от температуры и времени термообработки, но и от дисперсности исходных прекурсоров; так, соосаждение гидроксидов из растворов сульфатов хрома (III) и алюминия (III), приводящее к формированию высокодисперсных частиц оксидов, значительно облегчает образование твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [10].

Текстура и дисперсность алюмохромовых катализаторов. Текстура пропиточных АХ-катализаторов обычно не отличается от текстуры исходного носителя, а количество нанесенного Cr_2O_3 и щелочного промотора, часто входящего в состав катализаторов дегидрирования, не оказывают на нее значительного влияния [2]. В то же время имеются данные [5,6,12,13], что с увеличением содержания хрома наблюдается почти линейное снижение удельной поверхности АХ-образцов. С другой стороны, согласно результатам работ [3,14], $S_{\text{уд}}$ алюмохромовых катализаторов с ростом концентрации хрома проходит через максимум, который находится в пределах от 2 до 15 масс.% Cr_2O_3 . Указанные расхождения в результатах различных авторов, по-видимому, вызваны различиями в условиях приготовления катализаторов и характеристиках выбранных носителей. Удельная поверхность самого оксида хрома в нанесенных АХ-катализаторах проходит через максимум при $\sim 10\text{-}20$ масс.% Cr_2O_3 , что приблизительно соответствует уровню монослоистого покрытия оксида алюминия оксидом хрома [2,13-15].

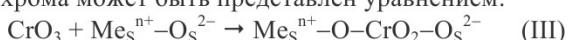
По данным Кавани и др. [16], в алюмохромовых образцах, полученных методом пропитки оксида алюминия растворами хромовой кислоты и прокаленных при 600°C , начальное покрытие оксида алюминия (первый слой) состоит из соединения Cr^{6+} , прикрепленных к поверхности носителя, и диспергированных оксидных форм ионов Cr^{6+} и Cr^{3+} . Причем диспергированные формы Cr^{6+} могут быть удалены с поверхности катализатора промывкой водой, что означает, что они сравнительно непрочно закреплены на поверхности носителя. Авторы [16] указывают также, что в алюмохромовых катализаторах с высоким содержанием оксида хрома (15,3 вес.% Cr_2O_3) происходит агрегирование последнего в виде кристаллического $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Йозвяк и Далла Лана [17] с помощью методов ТПВ и РФА оценили возможность редиспергирования кристаллического CrO_3 на поверхности оксида алюминия в ходе высокотемпературной кислородной обработки и сопоставили полученные результаты с редиспергированием оксида хрома на поверхностях SiO_2 и MgO . Было установлено, что формирование активных катализаторов происходит независимо от метода их синтеза («мокрая» пропитка или сухое физическое смешивание исходных оксидов). Это связано с тем, что при высокотемпературной обработке в окисли-

тельной среде превращения нанесенной фазы CrO_3 во многом аналогичны превращениям фазы MoO_3 в механических смесях оксида молибдена (VI) и Al_2O_3 [18,19] и протекают с участием паров воды по схеме:



Эти уравнения аналогичны использованным Лейнером и др. [18,19] для объяснения «растекания» кристаллического MoO_3 по поверхности оксида алюминия в ходе высокотемпературной обработки механических смесей MoO_3 и Al_2O_3 . На основе этих данных авторами работы [17] предложен механизм редиспергирования хрома на оксидной поверхности носителя. Он включает образование мобильных оксосоединений хрома (CrO_3) на поверхности кристаллического оксида хрома с последующей их миграцией на носитель через межфазный контакт на границе оксид хрома/носитель и, наконец, их прикрепление к подходящим адсорбционным центрам носителя, что приводит к образованию стабильных монохроматоподобных комплексов. Примечательно, что редиспергирование происходит также и в физических смесях исходных оксидов, даже если в качестве хромового компонента был выбран $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Это, по-видимому, объясняется тем, что поверхностные слои ионов Cr^{3+} в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при редиспергировании окисляются до хроматов. Эффекты редиспергирования сильно зависят от адсорбционной способности поверхности носителя и условий эксперимента (температуры, атмосферы и следов воды). Поверхностная концентрация стабильных хроматов (или полихроматов) зависит от природы носителя (Al_2O_3 , SiO_2 или MgO) и условий термообработки (температура и атмосфера, содержащая пары воды). Избыток воды приводит к разрыву связей Cr-O-носитель с образованием $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Уравнения (I)-(II) отражают эффективный способ транспорта Cr^{VI} -соединений по поверхности носителя с участием воды через механизм последовательных стадий гидролиза-прикрепления, который протекает по следующему маршруту: 1) гидролиз кислородных связей Cr-O-носитель; 2) миграция Cr^{VI} -гидроксосоединений и 3) их химическое прикрепление к термодинамически подходящим центрам носителя. При отсутствии воды растекание хрома по поверхности носителя происходит альтернативным путем. Он может включать прямое взаимодействие молекулы CrO_3 с низко координированной парой катион/анион ($\text{Me}_8^{n+}\text{-O}_8^{2-}$) в случае Al_2O_3 и MgO или поверхностными силоксановыми мостиками Si-O-Si (образующимися в результате дегидроксилирования носителя) в случае SiO_2 . Альтернативный маршрут прикрепления хрома может быть представлен уравнением:



Это означает, что прикрепление хрома к поверхности носителя может происходить и без уча-

стия воды, но обратный процесс требует все же наличия агента, способного разорвать прочную химическую связь кислорода между хромом и носителем. Образование на поверхности носителя центров $\text{Me}_\text{S}^{\text{n}+}-\text{O}_\text{S}^{2-}$ является результатом удаления гидрокси-групп, обычно занимающих эти позиции. Количество прочных химических связей Cr–O–M_S будет определять стабильность хроматных структур. В ходе термообработки при 800°C в

Значительное отличие термической стабильности CrO_3 от MoO_3 и V_2O_5 ярко проявляется при изучении влияния этих оксидов на структуру и текстуру Al_2O_3 . Как было отмечено нами в [20,21], оксиды молибдена (VI) и ванадия (V) являются типичными минерализующими добавками, способствующими спеканию и фазовым переходам метастабильных γ - и η -модификаций алюмооксидного носителя в термодинамически более ус-

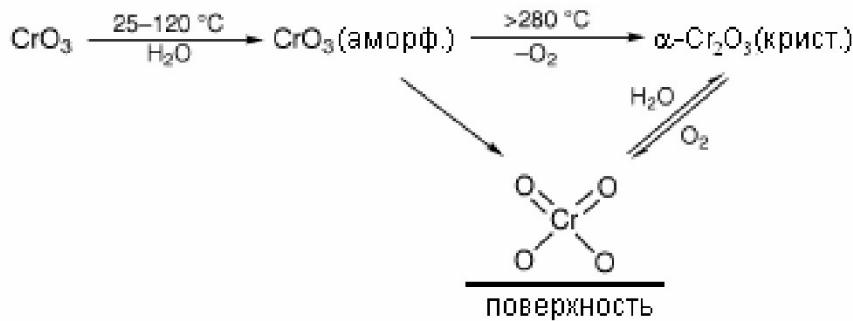
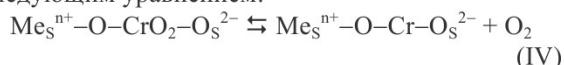


Рис. 1. Превращения фазы оксида хрома (VI) в процессе ее редиспергирования на поверхности минерального носителя [17].

инертной атмосфере часть этих групп сохраняется. Остальные подвергаются обратимому процессу десорбции кислорода, удаляемого с терминальных Cr=O-связей. Низкотемпературная адсорбция кислорода восстанавливает хроматную структуру. Этот обратимый процесс может быть представлен следующим уравнением:



В общем виде превращения фазы оксида хрома на поверхности минерального носителя, описанные выше, представлены на рис. 1. Более высокая степень гидроксилирования поверхности Al_2O_3 , по сравнению со степенью гидратного покрова SiO_2 или MgO , обеспечивает более высокую способность Al_2O_3 стабилизировать оксокомплексы хрома при пониженных температурах окисления. Однако, избыток водяного пара разрушает поверхностные комплексы Cr^{VI} и приводит к их агломерации в виде кристаллического $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [17].

Влияние оксида хрома на фазовый состав и текстуру оксида алюминия в алюмохромовых катализаторах.

Таблица 2. Влияние условий термообработки на фазовый состав и удельную поверхность алюмооксидного носителя и алюмохромового катализатора на его основе [23]

Образец	Температура прокаливания °C)	Продолжительность прокаливания (ч)	$S_{\text{уд.}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Фазовый состав
Al_2O_3	1000	20	56	$\alpha + \gamma$
	1000	80	35	α
	1100	9,5	29	$\alpha + \text{следы } \gamma$
10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	20	83	θ
	1000	80	80	$\theta + \text{следы } \alpha$
	1100	9,5	70	$\theta + \alpha$

алюминия, препятствуя снижению удельной поверхности алюмохромовых катализаторов при их длительной термообработке (табл. 2) [23]. Стабилизирующее воздействие Cr_2O_3 на фазовый состав и удельную поверхность алюмохромовых систем возрастает с увеличением в них концентрации хрома [25].

Другой точки зрения придерживаются Озава и сотр. [26], исследовавшие термическое поведение образца 10 мол.% Cr/ γ - Al_2O_3 в интервале температур между 500 и 1100°C методами рентгенофазового анализа и ЭПР-спектроскопии. По их данным, модификация Al_2O_3 хромом оказывает не стабилизирующее, а слабое минерализующее влияние на термические превращения алюмооксидного носителя в алюмохромовых системах и, кроме того, немного ускоряет процессы его спекания. В частности, при добавлении Cr к γ - Al_2O_3 температуры фазовых переходов оксида алюминия (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$) и значения удельной поверхности термообработанных алюмохромовых образцов были несколько ниже, чем аналогичные показатели чистого Al_2O_3 . Например, для чистого оксида алюминия фазовый переход $\delta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет место в области 900-1000°C, а превращение $\theta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах выше 1000°C; в исследованном авторами работы [26] алюмохромовом образце переход $\delta \rightarrow \theta$ наблюдался при 800-900°C, а небольшие количества $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ фиксировались уже при 1000°C. Кроме того, изменения спектров ЭПР алюмохромового образца с ростом температуры прокаливания в интервале 500-1100°C указывают на образование в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ твердых растворов Cr_2O_3 в Al_2O_3 , имеющих такую же структуру, как и соответствующие δ - θ - и α - Al_2O_3 , образующиеся при термообработке исходного (немодифицированного) γ -оксида алюминия [26].

Согласно результатам Верещагина и сотр. [27], при высокотемпературной обработке алюмохромовых систем ($T = 1250^\circ\text{C}$) характер влияния Cr_2O_3 на структуру оксида алюминия может меняться в зависимости от концентрации введенного хрома. Так, если до 0,7-0,8 масс.% Cr_2O_3 в экспериментах этих авторов наблюдалось уменьшение выхода $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ относительно проб без добавок, то введение добавок $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 0,8$ масс.% приводило к резкому увеличению процесса образования $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ из низкотемпературных форм глинозема.

Одной из причин стабилизирующего воздействия Cr_2O_3 на фазовый состав и текстуру оксида алюминия считается образование твердых растворов Cr_2O_3 в Al_2O_3 [3,22]. Занимая свободные октаэдрические пустоты в дефектной решетке γ - или η -оксида алюминия, ионы Cr^{3+} тормозят миграцию ионов Al^{3+} в вакантные позиции шпинельной структуры носителя, что обычно происходит при термообработке Al_2O_3 и является причиной фор-

мирования высокотемпературных модификаций оксида алюминия [22]. Но в последние годы было установлено [28,29], что определяющим фактором, обеспечивающим протекание или торможение фазового перехода в алюмооксидном носителе, модифицированном добавками различных ионов переходных металлов, является не столько сам факт образования твердых растворов или соединений при взаимодействии выбранных добавок с Al_2O_3 , сколько их стабильность. Известно [30], что скорость фазового перехода низкотемпературных форм оксида алюминия резко возрастает в присутствии небольших количеств добавок $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ – центров кристаллизации α -оксида алюминия. Однако, как показали эксперименты [28], внесение зародышей корундовой фазы в смесь с $\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ (смеси $\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ с $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$) оказывает гораздо меньшее воздействие на фазовый переход $\chi \rightarrow \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, чем распад твердых растворов или алюминатов переходных металлов в модифицированных оксидах алюминия. Высокая термическая стабильность твердых растворов Cr_2O_3 в Al_2O_3 затрудняет протекание фазовых переходов в алюмооксидном носителе в случае алюмохромовых катализаторов, чего не наблюдается в алюмомедных и алюможелезных образцах, поскольку алюмомедная шпинель (CuAl_2O_4) и твердый раствор Fe_2O_3 в Al_2O_3 , образующиеся при взаимодействии добавок Cu^{2+} и Fe^{3+} с Al_2O_3 , являются термически нестабильными, и, разлагаясь, они ускоряет процесс перехода $\gamma \rightarrow \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ [28,29]. С другой стороны, по мнению Симона и сотр. [39], фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ в АХ-системах тормозят находящиеся на поверхности гранул γ -оксида алюминия ионы хрома в высших степенях окисления ($\text{Cr}^{6+}, \text{Cr}^{5+}$), которые затрудняют миграцию ионов Al^{3+} в кристаллах Al_2O_3 .

Состояние ионов хрома в окисленных алюмохромовых катализаторах

Согласно литературным данным [2,6,7,13,31-40,45], в окисленных АХ-катализаторах ионы хрома могут находиться в трех состояниях окисления: 6+, 5+ и 3+. Формирование высшей валентности хрома на поверхности оксида алюминия может осуществляться как за счет преимущественной адсорбции и последующей стабилизации хромат-ионов на наиболее основных центрах поверхности Al_2O_3 [41,42] (при синтезе катализаторов на основе растворов соединений хрома (VI)), так и в результате окисления поверхностных ионов Cr^{3+} по механизму валентной индукции [43,44] в ходе прокаливания при повышенных температурах АХ-образцов, полученных с использованием соединений хрома (III).

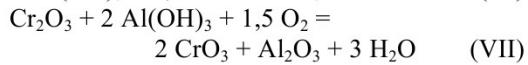
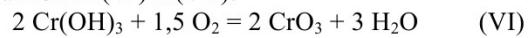
Взаимные превращения ионов $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$ в системе мелкодисперсных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и влияние различных факторов на эти процессы подробно изучены в работах Викторова и др. [46-50]. Так, с помощью методов магнетохимического

и химического анализов было показано [46], что в температурном интервале 400-800°C стадии образования твердых растворов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ из исходных полутонких оксидов предшествует стадия частичного окисления ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} , причем наиболее интенсивно указанный процесс идет при температурах до 600°C. Обнаруженное авторами [46] некоторое расхождение в количественных результатах магнетохимического и химического анализов по определению содержания ионов Cr^{6+} , по-видимому, связано с неполным выщелачиванием последних, так как эти ионы, вероятно, находятся не только на поверхности, но и в объеме кристаллов. В диапазоне 800-850 К кинетика взаимодействия оксидов алюминия и хрома достаточно хорошо описывается уравнениями для поверхностных топохимических процессов, тогда как в интервале 850-875 К – диффузионным переносом ионов Cr^{3+} через слой образующегося продукта CrO_3 ; все эти процессы подробно рассмотрены в работе [47]. Окисление ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} в интервале 800-850 К, скорее всего, связано с диффузионным переносом кислорода по поверхности кристаллитов Cr_2O_3 . После полного заполнения поверхности кристаллитов Cr_2O_3 кислородом поверхностные ионы Cr^{3+} окисляются до Cr^{6+} , и дальнейший процесс окисления затормаживается. С повышением температуры до 875 К скорость реакции, согласно моделям анти-Яндерса и анти-Гистлинга, лимитируется диффузией ионов Cr^{3+} через слой образующегося продукта. Однако после образования нескольких слоев CrO_3 , покрывающего поверхность этих кристаллитов, процесс окисления прекращается. Дальнейшее развитие процесса взаимодействия по истечении правильнее рассматривать как отслоение образующегося продукта реакции от кристаллитов Cr_2O_3 за счет нарушения когерентности в сопряжении кристаллических решеток CrO_3 и Cr_2O_3 из-за несоответствия их параметров. Относительная разница молекулярных объемов этих фаз составляет 27,6%, что приводит к образованию трещин в поверхностном слое и облегчает в дальнейшем диффузию кислорода к поверхности Cr_2O_3 [47].

Эксперименты показывают [48], что скорость окисления на воздухе гидратированного оксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ после прокаливания в интервале 670-870 К (400-600°C) более чем на порядок выше, чем у Cr_2O_3 . При совместном прокаливании высокодисперсных оксидов Cr_2O_3 и Al_2O_3 концентрация ионов Cr^{6+} определяется температурой прокаливания, возрастаая с увеличением удельной поверхности оксидов и степени ее гидратации. Добавки Na_2CO_3 к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ способствуют увеличению количества ионов Cr^{6+} [49], а в процессе хранения прокаленных смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3$ ионы Cr^{6+} , наоборот, восстанавливаются до ионов Cr^{3+} [48]. Расчеты изменения энергии Гиббса ΔG°_T от температуры показывают [49,50], что прямая реакция (V)



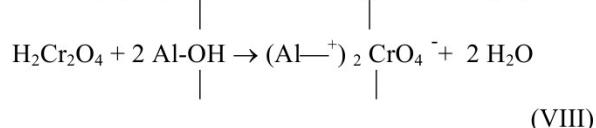
при температурах выше 300 К невозможна. С другой стороны, вероятность протекания обратной реакции (V) возрастает с увеличением температуры, что соответствует литературным данным по термической стабильности CrO_3 , но не согласуется с экспериментальным фактом частичного окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} при прокаливании на воздухе мелкодисперсного оксида Cr_2O_3 . Одной из возможных причин окисления $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Cr}^{6+}$ после прокаливания Cr_2O_3 на воздухе отдельно и в смеси с Al_2O_3 может быть частичная гидратация кристаллитов Cr_2O_3 и Al_2O_3 с образованием в приповерхностных слоях структур, близких к $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. В этом случае реакции, приводящие к образованию Cr^{6+} , могут быть представлены в виде уравнений (VI) и (VII):



Вероятность окисления гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ возрастает с увеличением температуры, причем прямая реакция (VI) возможна выше 400 К, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для реакции (VI), как и для реакции (VII), в температурном интервале 300-900 К параметр ΔG°_T меняет знак, причем прямая реакция (VII) возможна выше 390 К. Реакции (VI) и (VII) качественно объясняют наблюдаемые зависимости эффективности окисления Cr_2O_3 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ от размера кристаллитов исходных оксидов. Так, с увеличением удельной поверхности оксидов Cr_2O_3 или Al_2O_3 (т.е. с увеличением степени их дисперсности) поверхностная гидратация кристаллитов возрастает, что приводит к увеличению степени окисления Cr_2O_3 . Гидратация кристаллитов Cr_2O_3 и Al_2O_3 с образованием химически активных групп OH^- происходит при комнатной температуре в обычных условиях. Прокаливание смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при высоких температурах на воздухе приводит к дегидратации поверхности кристаллитов оксида хрома (III) с образованием ионов Cr^{6+} . При этом не исключена возможность участия протонов при осуществлении реакции окисления $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Cr}^{6+}$. И напротив, в процессе хранения прокаленных на воздухе смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в течение 240 суток происходит обратное восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} , которое обусловлено частичной гидратацией поверхности кристаллитов Cr_2O_3 и Al_2O_3 , так как реакции (VI) и (VII) при комнатных температурах идут в обратном направлении [50].

Ионы Cr^{6+} . После прокаливания на воздухе алюмохромовых катализаторов, полученных методом пропитки, их окисленная поверхность, как правило, покрыта соединениями Cr (VI), присутствующими в виде различных хроматных структур; причем при малых содержаниях хрома практически весь хром находится в виде ионов Cr^{6+} , тетраэдрически координированных ионами кисло-

рода [2,4,34,35,39,41-45,51-57]. Показано [55], что эти ионы термически достаточно стабильны в интервале температур прокаливания 120-1050°C, и при содержаниях хрома до 9% CrO₃ являются пре-валирующими. Хроматные структуры присутствуют также и на поверхности α-Cr₂O₃ [57-59], причем на его поверхности они значительно стабильнее (как химически, так и термически), чем на поверхности алюмохромовых систем [57]. По данным Хаддар-Зина и др. [51], поверхность CrO_x-Al₂O₃-катализаторов, прокаленных и дегидратированных при 410°C, содержит монохроматные комплексы, прикрепленные к поверхности Al₂O₃:



На поверхности оксида алюминия эти комплексы являются изолированными и высоко (молекулярно) диспергированными. Комплексы CrO₄²⁻ присутствуют как в виде слабо взаимодействующих соединений на гидратированной поверхности оксида алюминия (соединения А), так и в виде сильно связанных соединений на дегидратированной поверхности Al₂O₃ (соединения В). При этом комплексы CrO₄²⁻ проявляют высокую подвижность и, вероятно, ответственны за образование кластеров CrO_x [51]. Но монохроматы – это далеко не единственные комплексы Cr(VI) на поверхности алюмохромовых катализаторов. Авторы [51] не исключают также одновременного присутствия на этой поверхности и дихроматных комплексов Cr₂O₇²⁻. О преимущественном нахождении ионов Cr⁶⁺ на поверхности алюмооксидного носителя в виде мономеров CrO₄²⁻ и димеров Cr₂O₇²⁻ свидетельствуют также данные КР-спектроскопии, которые, помимо этого, указывают еще и на то, что с увеличением степени покрытия поверхности алюмооксидного носителя оксидом хрома величина отношения димеры/мономеры возрастает [56].

Алюмохромовые образцы, полученные методом «сухой» пропитки (по влагоемкости носителя) и прокаленные на воздухе при 500°C, содержат, как правило, более полимеризованные Cr(VI)-содержащие структуры, чем аналогичные катализаторы, синтезированные методом равновесной адсорбции. В частности, КР-спектры CrO₃/Al₂O₃-образцов, приготовленных пропиткой алюмооксидного носителя по влагоемкости, свидетельствуют об образовании на поверхности Al₂O₃ полимерных хромоксидных структур с достаточно длинной цепочкой мостиковых Cr-O-Cr-связей даже при относительно низких концентрациях хрома (0,5-5% CrO₃/Al₂O₃) [52]. С другой стороны, в алюмохромовых композициях, полученных методом атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ) – методики, основанной на осуществлении реакций на границе раздела газ-твердая фаза, – поверхностные Cr⁶⁺-центры находятся в более сильном взаимо-

действии с Al₂O₃ и более однородно распределены, чем в аналогичных катализаторах, синтезированных методом пропитки (несмотря на одинаковое распределение состояний окисления в обеих сериях образцов) [53].

С увеличением содержания хрома доля ионов Cr⁶⁺ снижается, что может быть обусловлено как уменьшением стабилизирующего влияния носителя, так и увеличением размеров кристаллитов Cr₂O₃, которые окисляются труднее [4,35]. Количество ионов Cr⁶⁺ на поверхности окисленных АХ-катализаторов зависит от свойств носителя, условий и продолжительности окисления, а также от природы и концентрации промотирующих добавок [60,61]. Высокие температуры прокаливания (>950°C) способствуют фазовым превращениям γ-Al₂O₃ в δ,θ-Al₂O₃ и уменьшению удельной поверхности образцов по БЭТ, что приводит к росту поверхностной концентрации нанесенного оксида хрома и соответственно формированию более полимеризованных поверхностных хроматных структур [55].

Согласно результатам работы Гржибовской и сотр. [45], при низких содержаниях хрома на поверхности алюмохромовых катализаторов присутствуют два типа соединений Cr⁶⁺: растворимые и не растворимые в воде. При более высоких концентрациях Cr образуются также аморфная и кристаллическая формы Cr₂O₃. Поверхностная плотность соединений Cr⁶⁺ возрастает с ростом общего содержания Cr до постоянного значения в области 5-10 атомов Cr nm⁻² для водорастворимых соединений Cr⁶⁺ и в области 2 атомов Cr nm⁻² – для водонерастворимых соединений Cr⁶⁺, соответственно. Наивысшая плотность соединений Cr⁶⁺ наблюдается при 1,6 атомов Cr nm⁻² и атомов 1,0 Cr nm⁻² для водорастворимых и нерастворимых соединений Cr⁶⁺, соответственно [45].

Концентрация ионов Cr⁶⁺ в окисленных АХ-образцах коррелирует с удельной поверхностью Cr₂O₃, проходя через максимум в интервале 10-20 масс.% Cr₂O₃ (в зависимости от характеристики выбранного носителя) [2,15,32,33]. Однако это не означает, что абсолютно все ионы Cr⁶⁺ находятся на поверхности катализатора; поверхностная локализация ионов Cr⁶⁺ более характерна для образцов с низкими содержаниями хрома (< 5 масс.% Cr₂O₃) [14,35,63], тогда как при более высоких концентрациях Cr₂O₃ часть ионов Cr⁶⁺ может располагаться в глубине решетки катализатора [13,14].

Ионы Cr³⁺. Согласно данным ЭПР [2,6,24,31,37-39,51], ионы Cr³⁺ в окисленных АХ-катализаторах на основе низкотемпературных модификаций оксида алюминия (γ- или η-Al₂O₃) могут находиться либо в виде δ-фазы (слабый сигнал с g-фактором в интервале от ~ 2,5 до 4,3-4,5), состоящей из далеко расположенных и не взаимодействующих между собой ионов Cr³⁺ в тригонально или тетрагонально искаженном октаэдри-

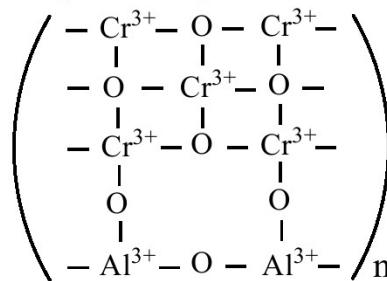
Таблица 3. Влияние концентрации хрома и температуры прокаливания алюмохромовых катализаторов на относительное содержание в них β_W - и β_N -фаз [7]

Концентрация Cr_2O_3 (мол.%)	Фазовый состав алюмохромовых катализаторов			
	Temperatura prokaliwaniya (°C)			
	500	750	900	1400
5,3	β_W	β_W	β_W	β_N
9,2	$\beta_N + \beta_W$	$\beta_N + \beta_W$	$\beta_N + \beta_W$	β_N
19,6	β_N	$\beta_N + \beta_W$	$\beta_N + \beta_W$	β_N
43,7	β_N	β_N	β_N	—

ческом поле аксиальной симметрии (эта фаза наблюдается при содержаниях $Cr_2O_3 < 10$ масс.-%), либо в виде магнитнооконцентрированной β -фазы ($g \sim 1,98$; ширина сигнала – от нескольких десятков до нескольких сотен мТл), появляющейся при концентрациях $Cr_2O_3 > 5$ масс.% и обусловленной ионами Cr^{3+} с достаточно сильным обменным взаимодействием. С ростом концентрации хрома δ -фаза постепенно исчезает, переходя в магнитнооконцентрированную β -фазу [2,6,31,37,38,63]. Аналогичные ЭПР-сигналы наблюдаются и в нанесенных хромосодержащих образцах на основе других минеральных носителей [36]. С точки зрения фазового состава, δ - и β -фазы – не что иное, как различные по степени однородности приповерхностные твердые растворы Cr_2O_3 в Al_2O_3 [6], в которых ионы Cr^{3+} имеют октаэдрическую координацию (т.е. занимают октаэдрические позиции в шпинельной решетке оксида алюминия) [2,4,37,38,43]. Однако, поскольку интенсивность сигнала δ -фазы практически не увеличивается (но, наоборот, снижается) с повышением температуры термообработки, а также изменяется в процессе различных окислительно-восстановительных обработок, сделан вывод [24,39,69], что ионы Cr^{3+} в составе δ -фазы не внедрены в решетку минерального носителя, а преимущественно находятся на его поверхности. Некоторые авторы [2,7,43] полагают, что β -фаза фактически включает в себя два типа ионов Cr^{3+} : 1) ионы Cr^{3+} в составе твердого раствора с Al_2O_3 типа $\gamma-(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ (т.н. β_N -фаза) и 2) ионы Cr^{3+} в составе поверхностных рентгеноаморфных микрокристаллитов Cr_2O_3 , отличающихся от объемной фазы $\alpha-Cr_2O_3$ наличием paramagnetizma уже при комнатной температуре (β_W -фаза). Сигнал β_W -фазы ($g_{cp} \sim 1,98$) имеет в среднем ширину ~ 130 мТл и характерен для невысоких концентраций хрома ($\sim 5\text{-}19,6$ мол.% Cr_2O_3) и умеренных температур прокаливания образцов ($\leq 750^\circ C$), тогда как β_N -сигнал ($g_{cp} \sim 1,975$) – более узкий ($\Delta H \sim 25\text{-}75$ мТл), причем он характерен для высоких содержаний хрома ($\geq 9,2$ мол.% Cr_2O_3), и

* Как известно [64], $\alpha-Cr_2O_3$ при комнатной температуре антиферромагнетен и не дает сигнала ЭПР (точка перехода в парамагнитную фазу $T_N > 35^\circ C$).

его интенсивность растет с увеличением температуры прокаливания катализаторов** [7]. По мнению Мелкумяна и сотр. [65], микрокристаллиты β_W -фазы представляют собой поверхностные оксидные агрегаты состава Cr_2O_{3+x} (в окисленной форме) и Cr_2O_{3-x} (в восстановленной форме), образуя сплошную с поверхностью оксида алюминия пленку Cr_2O_3 , состоящую из нескольких слоев $Cr^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}\text{-O}$. Ее структуру можно представить в виде поверхностной хромоксидной пленки:



Химическая связь этой пленки с носителем препятствует ее дальнейшей агрегации в кристаллическую фазу $\alpha-Cr_2O_3$, чем и объясняется высокая реакционная способность указанной пленки в процессах окисления-восстановления (в отличие от фазы $\alpha-Cr_2O_3$, которая окисляется и восстанавливается намного труднее) [65]. Относительное содержание β_W - и β_N -фаз в зависимости от концентрации в алюмохромовых катализаторах и температуры их прокаливания представлено в табл. 3.

Ионы Cr^{5+} . Небольшая часть ионов хрома (\leq

** В алюмохромовых образцах, подвергнутых высокотемпературной обработке ($T \sim 1000\text{-}1200^\circ C$), обнаружен также асимметричный ЭПР-сигнал с $g = 2,00\text{-}2,01$ и $\Delta H \sim 35\text{-}50$ мТл (т.н. κ -фаза), интенсивность которого падала с уменьшением температуры прокаливания, но ширина линии при этом практически не изменялась; интенсивность этого сигнала не изменялась также и после восстановления АХ-образцов водородом [24]. С учетом параметров этого сигнала (ближости соответствующим параметрам сигнала от ионов Cr^{3+} в рубинах), он был отнесен к ионам Cr^{3+} , находящимся в глубине решетки Al_2O_3 в составе твердых растворов типа θ - и/или $\alpha-(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ [24].

7-10 масс.% от всех атомов хрома) в окисленных АХ-катализаторах находится в виде так называемой γ -фазы, представляющей собой ионы Cr^{5+} в квадратно-пирамидальной и/или тетраэдрической координации, причем квадратно-пирамидальное окружение явно преобладает [2,6,7,24,37-40,51,66]. Эти ионы, как и ионы Cr^{3+} в составе δ -фазы, расположены в основном на поверхности АХ-образцов; они проявляются в ЭПР-спектрах в виде узкого сигнала ($\Delta H \sim 3-5$ мТл) с g-фактором в области 1,97-1,98. Относительное содержание γ -фазы с ростом концентрации хрома проходит через максимум при 2-5 масс.% Cr_2O_3 (в зависимости от температуры прокаливания катализаторов и физико-химических свойств носителя), причем интенсивность сигнала γ -фазы коррелирует с поверхностью оксида хрома в алюмохромовых образцах [7]. Согласно данным Сегавы и др. [66], сигнал ЭПР от γ -фазы в алюмохромовом катализаторе (15% Cr) состоит из двух компонентов (X и Y) с соотношением $X/Y = 60%/40%$. Сигнал Y ($g_{\perp} = 1,9700$ и $g_{||} = 1,9180$) принадлежит ионам Cr^{5+} в плоско-пирамидальной координации, и он превращается в сигнал X ($g_1 = 1,9860$; $g_2 = 1,9675$; $g_3 = 1,9540$) после адсорбции O_2 при повышенных температурах [66]. По мнению Хаддар-Зина и др. [51], появление ионов Cr^{5+} можно объяснить тем, что поверхностные CrO_x -структуры, помимо изолированных ионов Cr^{6+} и микрокристаллитов Cr_2O_3 , включают также олигомерные цепочки типа $\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{6+}$, в которых возможен электронный перенос по связи $\text{Cr}-\text{O}$ в соответствии с равновесной реакцией: $(\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{6+}) \rightleftharpoons (\text{Cr}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{5+})$. Кроме того, по крайней мере, часть ионов Cr^{5+} присутствует в виде изолированных хромильных комплексов типа $[(-\text{O}^{2-})_3\text{Cr}=\text{O}]$ [40,51].

Заметное влияние на распределение состояний окисления хрома в некоторых случаях может оказывать и природа хромового прекурсора, использующегося в процессе приготовления нанесенных хромсодержащих катализаторов. Этот вывод следует, в частности, из данных работы Горриза и Кадюса [67], в которой были изучены свойства низкопроцентных (~ 6% Cr_2O_3) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, синтезированных двумя различными способами: 1) методом «сухой» пропитки промышленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (180 м²/г) различными растворами карбоксилатов хрома [цитрата Cr (III), димерного моногидрата ацетата Cr (II), ацетилационата Cr (III) и гидроксиацетата Cr (III)] в воде и толуоле и 2) методом непрерывной адсорбции (путем медленного пропускания 2 М раствора CrO_3 через слой оксида алюминия). Обе серии катализаторов затем сушились (253 К, 10 ч) и прокаливались (873 К, 5 ч) на воздухе. Анализ структуры и поверхностных свойств (РФА, рентгеновской флюoresценции, РФЭС, ЭПР-спектроскопия и лазерная КР-спектроскопия), показал, что карбоксилаты способствуют образованию поверхно-

стных полимеров (возможно, три- и тетрахроматов), чего не наблюдается в случае хромовой кислоты. В образцах на основе CrO_3 большая часть ионов Cr^{3+} присутствует в виде аморфной или микрокристаллической фазы оксида хрома (III), напоминающей объемную фазу $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, но часть ионов Cr^{3+} внедряется также в вакантные октаэдрические центры поверхности алюмооксидной шпинели. Причина таких различий заключается в более слабом характере взаимодействия фазы оксида хрома с поверхностью носителя в случае карбоксилатных прекурсоров [67]. С другой стороны, результаты Чериана и др. [68], исследовавших серию алюмохромовых катализаторов (5-20 вес.% Cr_2O_3) с помощью методов БЭТ, ТПВ, РФЭС и электронной спектроскопии в УФ и видимой областях, показывают, что при содержаниях хрома ниже уровня монослойного покрытия γ -оксида алюминия (~ 9 мкмоль Cr/m²), независимо от природы хромовых прекурсоров $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ и удельной поверхности носителя (134 и 201 м²/г), в исследуемых образцах образуются одни и те же поверхностные соединения хрома.

В работе Рахмана и сотр. [70] методом РФЭС установлено, что алюмохромовые катализаторы (1-15% Cr_2O_3), полученные методом пропитки γ -оксида алюминия (300 м²/г) водными растворами хромовой кислоты и прокаленные при 500°C (24 ч), содержат на поверхности преимущественно ионы Cr^{6+} . Причем в процессе повышения температуры термообработки до 500°C наблюдается резкое увеличение отношения Cr/Al в исследуемых образцах, но при более высоких температурах прокаливания это отношение не меняется. При температурах выше 500°C происходит восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} , индуцированное прокаливанием, в результате которого растет доля ионов Cr^{3+} . Это отражается в увеличении интенсивности пика Cr2p от Cr^{3+} в РФЭ-спектрах алюмохромовых катализаторов. Однако, восстановление поверхности алюмохромовых катализаторов, индуцированное прокаливанием, происходит в значительно меньшей степени, чем это имеет место в случае объемного CrO_3 . Это подтверждается и данными термogravimetрии для объемного CrO_3 , показывающими, что при его разложении основная масса ионов Cr^{6+} превращается в ионы Cr^{3+} при ~ 500°C. Установлено, что оксид хрома в алюмохромовых системах хорошо диспергирован не только на поверхности, но и в объеме, что подтверждается отсутствием заметных количеств объемной фазы оксида хрома в образцах вплоть до температур прокаливания ~ 800°C. Причем частицы хрома во всех катализаторах достаточно равномерно распределены по поверхности алюмооксидного носителя [70].

Таким образом, структуру нанесенных алюмохромовых 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 монослоистого 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 монослоистого 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 алюмо-

оксидного 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 АХ-катализаторах могут находиться либо в виде δ -фазы, состоящей из далеко расположенных и не взаимодействующих между собой ионов Cr^{3+} в тригонально или тетрагональноискаженном 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 АХ-катализаторах в виде так называемой γ -фазы, представляющей собой ионы Cr^{5+} в квадратнопирамидальной и/или тетраэдрической координации, причем квадратнопирамидальное окружение явно преобладает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление нанесенных оксиднохромовых катализаторов // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2008, №5. С.66-76.
2. Poole C.P., McIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
3. Rubinstein A.M., Pribytkova N.A., Afanas'ev V.A., Slinkin A.A. Structure and Texture of Chromia-Alumina-Potassium Oxide Catalysts and Their Activity and Selectivity in Decomposing Isopropyl Alcohol // Actes 2-me Congr. Int. Catal. Paris. 1960. – Paris: Technip. 1961. T. 2. P. 1981-2003.
4. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981. – 288 с.
5. Сельвуд П. Магнетизм и структура твердых катализаторов // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. – М.: ИЛ. 1955. С. 391-478.
6. Слинкин А.А., Федоровская Э.А., Рубинштейн А.М. Спектры ЭПР и магнитная восприимчивость алюмохромовых катализаторов // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. № 2. С. 230-238.
7. Poole C.P., Jr., Kehl W.L., MacIver D.S. Physical Properties of Coprecipitated Chromia-Alumina Catalysts // J. Catal. 1962. V. 1. N 5. P. 407-415.
8. Рубинштейн А.М., Клячко-Гурвич А.Л., Акимов В.М. Фазовый состав и текстура алюмохромовых катализаторов, приготовленных совместным осаждением // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 5. С. 780-788.
9. Vuurman M.A., Hardcastle F.D., Wachs I.E. Characterization of $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts under Ambient Conditions: Influence of Coverage and Calcination Temperature // J. Mol. Catal. 1993. V. 84. N 2. P. 193-205.
10. Ковель М.С., Викторов В.В., Евдокимов И.В., Фотиев А.А., Бадич В.Д., Аношин А.Г. Особенности образования твердых растворов $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ при совместном прокаливании гидроксидов алюминия и хрома // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1988. Т. 24. № 11. С. 1853-1855.
12. Chen H.-C., Anderson R.B. Concentration Profiles in Impregnated Chromium and Copper on Alumina // J. Catal. 1976. V. 53. N 1-3. P. 200-206.
13. Григорьев В.Ф., Аронович Р.А., Большаков А.А. и др. Влияние содержания окиси хрома на поверхность активного компонента и катализические свойства дегидрирующего алюмохромового катализатора

- // Сб. тр. НИИМСК (Ярославль). 1973. Вып. 1. С. 82-92.
14. Mathur I., Bakshi N.N., Mathiews J.F. Study of Chromia-Alumina Catalysts // Canadian J. Chem. Eng. 1980. V. 58. N 5. P. 601-607.
 15. Mathur I., Mathiews J.F., Bakshi N.N. Chromia-Alumina Catalysts: Chromia Area by Excess Oxygen Measurements // Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Develop. 1980. V. 19. N 2. P. 216-217.
 16. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro 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.
 17. Jóźwiak W.K., Dalla Lana I.G. Interactions between the Chromium Oxide Phase and Support Surface; Redispersion of α -Chromia on Silica, Alumina and Magnesia // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. N 15. P. 2583-2589.
 18. Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knözinger H. Solid-Solid Wetting and Formation of Monolayers in Supported Oxide Systems // Surf. Sci. 1988. V. 201. P. 603-623.
 19. Leyrer J., Zaki I., Knözinger H. Solid/Solid Interactions. Monolayer Formation in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Physical Mixtures // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 20. P. 4775-4780.
 20. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 1. Приготовление и фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2006. № 6.2. С. 100-108.
 21. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 7. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 3. С. 84-93.
 22. Куркова Н.С., Кацобашвили Я.Р., Акчурин Н.А. Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя алюмоокисных катализаторов // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1002-1007.
 23. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С., Сафонова В.Ф., Бухтенко О.В., Филиппова М.А. О стабильности структурно-механических свойств катализаторов на основе окиси алюминия, содержащих минерализующие и стабилизирующие окислы // Химия и технол. топлив и масел. 1975. № 11. С. 15-19.
 24. Puurunen R.L., Weckhuysen B.M. Spectroscopic Study of the Irreversible Deactivation of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // J. Catal. 2002. V. 210. N 2. P. 418-430.
 25. Bremer H., Muche J., Wilde M. Untersuchungen an oxidischen Katalysatoren. XX. Über den Einfluß der Chromoxidkonzentration auf die thermische Alterung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Tränkatalysatoren der Dehydrocycalisierung // Z. anorg. allg. Chem. 1974. Bd. 407. N 1. S. 51-61.
 26. Ozawa M., Kato O., Suzuki S. The Effect of a Cr_2O_3 -Addition on the Phase Transformation and Catalytic Properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Treatment of Lean-Burn Exhausts // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. N 3. P. 737-741.
 27. Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Хабас Т.А., Колова Н.Н. Кинетика и механизм превращений низкотемпературных форм глинозема в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии добавок // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 9. С. 1946-1951.
 28. Кириченко О.А., Ушаков В.А., Мороз Э.М., Воробьева М.П. Влияние соединений меди, железа и хрома на термостабильность алюмооксидного носителя // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 739-741.
 29. Moroz E.M., Kirichenko O.A., Ushakov A.V., Levitskii E.A. Phase Composition of Aluminium Oxides Promoted by Cr, Cu and Ni Additives // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. N 1. P. 9-15.
 30. Nordahl C.S., Messing G.L. Thermal Analysis of Phase Transformation Kinetics in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Seeded Boehmite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Thermochem. Acta. 1998. V. 318. N 1-2. P. 187-199.
 31. О'Рейли Д. Методы магнитного резонанса в катализитических исследованиях // Катализ. Новые физические методы исследования. – М.: Мир. 1964. С. 9-111.
 32. 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.
 33. Sengupta G., Bariar J.S., Chaudhuri S.N. et al. Distribution and Activity of Chromia on Alumina and Silica Supports // Indian J. Technol. 1980. V. 18. N 7. P. 282-284.
 34. Okamoto Y., Fujii M., Imanaka T., Teranishi S. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Catalysts. Chromia-Alumina Catalysts // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. N 4. P. 859-863.
 35. 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.
 36. 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.

37. 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.
38. Казанский В.Б. Изучение координации поверхностных ионов хрома в нанесенных окиснохромовых катализаторах // Кинетика и катализ 1967. Т. 8. № 5. С. 1125-1142.
39. Simon S., Van der Pol A., Reijerse E.J., Kentengens A.P.M., Van Moorsel G.-J.M.P., De Boer E. Magnetic Resonance Studies on Porous Alumina Doped with Iron and Chromium // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 10. P. 1519-1522.
40. Van Reijen L.L., Cossee P. Electron Spin Resonance Study of Rearrangements in the Coordination of Cr⁵⁺ and V⁴⁺ Due to Chemisorption // Disc. Faraday Soc. 1966. N 41-42. P. 277-289.
41. Iannibello A., Marengo S., Tittarelli P., Morelli G., Zecchina A., Spectroscopic Study of the Structure of Chromium (VI), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) Oxospecies on Aluminum Oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1984. V. 80. N 8. P. 2209-2223.
42. Iannibello A., Marengo S., Trifiro F., Villa P.L. A Study of the Chemisorption of Chromium (VI), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) onto γ -Alumina // Preparation of Catalysts 2: Proc. 2nd Int. Symp. (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1979. P. 65-76.
43. Воробьев В.И., Мелкумян Ф.Ш., Разиков К.Х. Влияние способа приготовления на структуру поверхностных центров с ионами хрома на окси алюминия // Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2484-2490.
44. Разиков К.Х., Воробьев В.Н. Природа валентной индукции и проблема превращений молекул в координационной сфере поверхностных центров с ионами переходных металлов // Матер. V Советско-японского семинара по катализу. – Ташкент: ФАН. 1979. С. 71-80.
45. 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.
46. Викторов В.В., Гладков В.Е., Фотиев А.А., Ивашинников В.Т. Взаимодействие в системе мелко-дисперсных оксидов Al₂O₃-Cr₂O₃ при 400-800°C // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1983. Т. 19. № 6. С. 930-933.
47. Гладков В.Е., Викторов В.В., Фотиев А.А., Ивашинников В.Т. Взаимодействие в системе мелко-дисперсных оксидов Al₂O₃-Cr₂O₃ при 800-875 K // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1983. Т. 19. № 11. С. 1867-1870.
48. Викторов В.В., Фотиев А.А., Евдокимов И.В., Лешихин М.И., Аношин А.Г. Окисление Cr₂O₃ в системе из высокодисперсных оксидов Al₂O₃-Cr₂O₃ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1988. Т. 24. № 7. С. 1141-1144.
49. Викторов В.В., Гладков В.Е., Фотиев А.А. Влияние добавок Na₂CO₃ на окисление Cr₂O₃ в мелко-дисперсной системе оксидов Al₂O₃ и Cr₂O₃ // Ж. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2087-2089.
50. Викторов В.В., Фотиев А.А., Гладков В.Е. Устойчивость ионов Cr⁶⁺ в системе мелко-дисперсных оксидов Al₂O₃-Cr₂O₃ // Ж. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 11. С. 2745-2747.
51. Khaddar-Zine S., Ghorbel A., Naccache C. EPR and UV-Visible Spectroscopic Studies of Alumina-Supported Chromium Oxide Catalysts // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 150. NN 1-2. P. 223-231.
52. Deo G., Wachs I.E. Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 15. P. 5889-5895.
53. Hakuli A., Kytökivi A., Krause A.O.I. Dehydrogenation of i-Butane on CrO_x/Al₂O₃ Catalysts Prepared by ALE and Impregnation Techniques // Appl. Catal. A. 2000. V. 190. P. 219-232.
54. Томас Ч. Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 385 с.
55. Vuurman M.A., Hardcastle F.D., Wachs I.E. Characterization of CrO₃/Al₂O₃ Catalysts under Ambient Conditions: Influence of Coverage and Calcination Temperature // J. Mol. Catal. 1993. V. 84. N 2. P. 193-205.
56. Hardcastle F.D., Wachs I.E. Raman Spectroscopy of Chromium Oxide Supported on Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂: A Comparative study // J. Mol. Catal. 1988. V. 46. NN 1-3. P. 173-186.
57. Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Schoonheydt R.A. A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopic Study of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 18. P. 4756-4763.
58. Шопов Д.М., Палазов А.Н. Исследование системы окись хрома-кислород методом инфракрасной спектроскопии // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 5. С. 864-868.
59. Borello E., Coluccia S., Morterra C. Spectroscopic Evidence for the Mobility of Oxygen Chemisorbed on α -Chromia // Ind. Chim. Belg. 1973. V. 38. N 5. P. 508-513.
60. Masson J., Delmon B. Active Phases in Chromia Dehydrogenation Catalysts. The Role of Alkali Metal and Magnesium Additives // Proc. 5th Int. Congr. Catal. Palm-Beach. 1972 (Ed. J.W. Hightower). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1973. V. 1. P. 183-194.
61. 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.

63. *Ashmawy F.M.* Surface Composition and Catalytic Activity of Chromia-Alumina Catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1980. V. 76 (1). N 10. P. 2096-2101.
64. Неорганические соединения хрома: Справочник / Сост.: *В.А. Рябин, М.В. Киреева, Н.А. Берг, Т.Н. Житкова, И.А. Леонтьева, Л.Н. Калитина, Т.А. Устяницева* – Л.: Химия, 1981. 208 с.
65. *Мелкумян Ф.Ш., Воробьев В.Н., Исаев У.Х., Разиков К.Х.* Изучение валентных переходов хрома в процессах восстановления и реокисления алюмохромовых катализаторов // *Ж. прикл. химии.* 1986. Т. 59. № 2. С. 255-259.
66. *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.
67. *Gorri O.F., Cadús L.E.* Supported Chromium Oxide Catalysts Using Metal Carboxylate Complexes: Dehydrogenation of Propane // *Appl. Catal. A.* 1999. V. 180. N 1-2. P. 247-260.
68. *Cherian M., Someswara Rao M., Yang W.-T., Jehng J.-M., Hirt A.M., Deo G.* Oxidative Dehydrogenation of Propane over Cr₂O₃ Catalysts: Effects of Loading, Precursor and Surface Area // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 233. N 1-2. P. 21-33.
69. *Brückner A., Radnik J., Hoang D.-L., Lieske H.* In-Situ Investigation of Active Sites in Zirconia-Supported Chromium Oxide Catalysts during the Aromatization of n-Octane // *Catal. Lett.* 1999. V. 60. N 4. P. 183-189.
70. *Rahman A., Mohamed M.H., Ahmed M., Aitani A.M.* Characterization of Chromia/Alumina Catalysts by X-Ray Emission and Thermogravimetric Analysis // *Appl. Catal. A.* 1995. V. 121. N 2. P. 203-216.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
- канд. хим. наук, научн. сотр. лаб. физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.
Тел.: 8 (3842)36-87-17 .E-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов
Борис Григорьевич
- докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ,
тел.: 8 (3842)58-60-39

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

20. ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ ПРОМОТОРОВ НА СОСТОЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих обзора [1,2] были рассмотрены методы приготовления, фазовый состав, текстура и состояние ионов хрома в окисленных алюмохромовых катализаторах. Данная статья посвящена описанию структуры поверхности восстановленных алюмохромовых композиций и роли щелочных промоторов в регулировании параметров кислотности и восстанавливаемости Cr₂O₃/Al₂O₃-катализаторов.

Состояние ионов хрома в восстановленных алюмохромовых катализаторах

В процессе превращений углеводородов на нанесенных оксидных катализаторах их окисленная поверхность подвергается восстановлению. Под восстановлением подразумевается переход ионов хрома в высших степенях окисления (в первую очередь, Cr⁶⁺ и Cr⁵⁺) в ионы хрома с более

низкими степенями окисления (главным образом, Cr³⁺). Поскольку именно восстановленная поверхность хромсодержащих катализаторов проявляет активность в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов, изучению процессов восстановления оксидов хрома и катализитических композиций на их основе посвящено немало работ [3-24].

Восстановление нанесенного CrO₃. Методами термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА), ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения (СДО) Фоудом [25] изучено термическое поведение CrO₃ при динамическом нагреве в различных средах (воздух, N₂ и H₂). На термограммах хромового ангидрида наблюдаются три основных термических эффекта, в различной степени зависящие от окружающей среды: 1) плавление CrO₃ около 215°C (не зависящее от окружающей атмосферы); 2) его разложение до Cr₂(CrO₄)₃ при 340-360°C (слабо зависящее от среды термолиза) и 3) разложение хромата до Cr₂O₃ при 415-490°C (в значительной степени зависящее от среды, в которой