

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, ОКСИДНОВАНИДЕВЫХ 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

протекает процесс). Превращение $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ имеет в основном термический характер и включает экзотермические реакции обескислороживания и полимеризации, тогда как при разложении $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ протекают эндотермические реакции восстановительного обескислороживания на воздухе или в инертной среде (N_2), которые сильно ускоряются и становятся экзотермическими в присутствии H_2 . Кроме того, при термопрограммированном нагреве CrO_3 в водороде наблюдается небольшой экзоэффект при температурах выше 500°C , максимум которого смещается в сторону более высоких температур (от 510 до 600°C) с увеличением скорости нагрева от 2 до $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Этот экзотерм был отнесен к восстановлению Cr_2O_3 до соединений $\text{Cr}(\text{II})$ [25]. Полученные результаты указывают на то, что механизм восстановления оксида хрома (VI) водородом включает диссоциативную хемосорбцию на его поверхности молекул H_2 с последующим их спилловером, индуцирующим процесс восстановления [25].

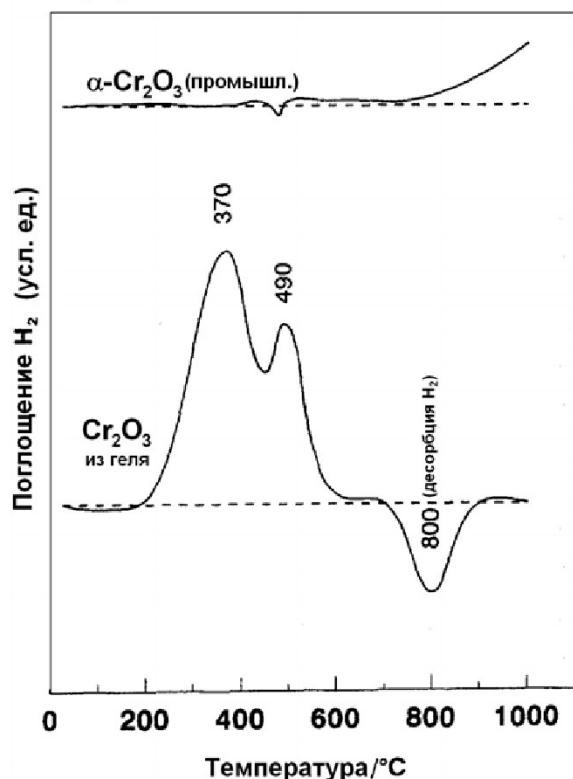


Рис. 1. Кривые ТПВ ненанесенного оксида хрома (III) [28].

Восстановление ненанесенного Cr_2O_3 . При термопрограммированном восстановлении (ТПВ) Cr_2O_3 , полученного термическим разложением нитрата хрома при 300°C (3 ч), наблюдаются два пика поглощения водорода: один – размытый сигнал при 230 - 270°C , состоящий из нескольких пиков, и второй – более интенсивный пик при 500°C [26]. Увеличение температуры прокаливания оксида хрома (III) до 500°C приводит к резкому уве-

личению интенсивности низкотемпературных пиков и заметному снижению поглощения водорода в высокотемпературной области [26]. Эти пики связаны с восстановлением поверхностных хроматных структур до соединений Cr^{3+} [26,27]. Аналогичные пики (при 370 и 490°C) наблюдаются и при восстановлении геля Cr_2O_3 , полученного соосаждением при смешении растворов нитрата хрома и аммиака [28]. Но на кривой ТПВ про-каленного промышленного α - Cr_2O_3 вышеупомянутые пики отсутствуют, что свидетельствует о разложении поверхностных хроматов при высоких температурах прокаливания; кроме того, в высокотемпературной области ($\sim 800^\circ\text{C}$) на кривых ТПВ синтезированных образцов оксида хрома наблюдается пик десорбции водорода адсорбированного водорода (рис. 1) [28].

Восстановление алюмохромовых катализаторов. При восстановлении окисленных алюмохромовых (AX) катализаторов, как и в случае ненанесенного оксида хрома (III), присутствующие на поверхности образцов ионы Cr^{6+} и Cr^{5+} переходят, как правило, в ионы Cr^{3+} [4-9]. Однако с уменьшением концентрации хрома в AX-катализаторах и снижением температуры восстановления растет доля ионов Cr^{6+} , восстанавливавшихся до Cr^{5+} [5-8]. При низких температурах восстановления ($\sim 300^\circ\text{C}$) Коссе и Ван-Рейен [8] не исключают возможности образования ионов Cr^{4+} . Однако большинство других исследователей отвергает такую точку зрения, так как взаимодействие между ионами Cr^{4+} в концентрированных системах должно было бы приводить к ферромагнетизму, чего не наблюдается [9].

Отмечается [10] неоднородность в восстанавливаемости различных структур с ионами Cr^{6+} . В AX-образцах с низким содержанием хрома часть ионов Cr^{6+} восстанавливается водородом лишь выше 700°C , что, как полагают Мелкумян и сотр. [10], связано с тем, что в процессе пропитки γ - Al_2O_3 растворами хромовой кислоты часть ионов CrO_4^{2-} попадает в микропоры носителя, которые при термообработке закрываются. В отличие от поверхностных мономерных хроматов, характерных для малых содержаний хрома, ди- и полихроматные структуры (образующиеся при более высоких концентрациях Cr_2O_3 на поверхности AX-катализаторов [11,12]) восстанавливаются сравнительно легко; в частности, при 100 - 250°C ди- и полихроматные структуры восстанавливаются до ионов Cr^{5+} , а при 375 - 400°C – до ионов Cr^{3+} , причем в AX-образцах с содержанием $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 5$ масс.% ионы Cr^{5+} , образующиеся обычно при низких температурах восстановления, не накапливаются, а легко восстанавливаются до ионов Cr^{3+} [10].

Некоторые авторы [13-17] указывают на тесную связь между присутствием ионов Cr^{5+} (γ -фаза) на поверхности окисленных алюмохромовых ка-

тилизаторов и образованием изолированных ионов Cr^{3+} (δ -фаза) при восстановлении АХ-образцов. В частности, поскольку γ - и δ -сигналы в ЭПР-спектрах обусловлены атомнодиспергированными ионами хрома, интенсивность этих сигналов может служить критерием дисперсности соединений хрома на поверхности нанесенных хромсодержащих катализаторов [13]. Кроме того, в ряде работ [14-17] предполагается, что данные ионы переходят друг в друга в процессе окислительно-восстановительных превращений, т.е. имеет место равновесие Cr^{5+} (γ -фаза) $\rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ (δ -фаза). Причем для подобной точки зрения имеются серьезные основания: 1) изолированные ионы Cr^{3+} практически отсутствуют в окисленных хромсодержащих катализаторах, тогда как ионы Cr^{5+} полностью исчезают при восстановлении этих образцов; 2) относительные концентрации как ионов Cr^{5+} (< 2% от общего количества ионов хрома [13]), так и ионов $\delta\text{-Cr}^{3+}$ (< 0,4% от общего количества ионов хрома [13]), как правило, сравнительно невелики; 3) максимальная интенсивность сигнала ЭПР от обеих фаз находится приблизительно в одной и той же области составов хромсодержащих композиций (в случае АХ-катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ это $\sim 2\text{-}5$ масс.% Cr_2O_3) [3,5]; 4) обе группы ионов ($\gamma\text{-Cr}^{5+}$ и $\delta\text{-Cr}^{3+}$) локализованы преимущественно на поверхности минерального носителя, и параметры их ЭПР-спектров меняются при адсорбции или десорбции различных молекул [3,5,18-20].

На кривой ТПВ алюмохромового образца с высоким содержанием (45% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) имеются три пика поглощения водорода (в области 140, 250 и 430°C), тогда как в спектре восстановления низкоконцентрированного катализатора (5% Cr_2O_3) таких пиков четыре (290, 320, 520 и 620°C) [26]. Предполагается [26,27], что низкотемпературные пики ($T < 430^\circ\text{C}$) поглощения водорода связаны с восстановлением ионов Cr^{6+} и Cr^{5+} до Cr^{3+} , а высокотемпературные ($T > 430^\circ\text{C}$) – с дальнейшим восстановлением ионов Cr^{3+} до Cr^{2+} и также с адсорбцией водорода на ионах Cr^{3+} . В работе [21] с помощью температурно-программированного восстановления изучено взаимодействие оксида хрома с оксидом алюминия, подвергнутым различным предварительным обработкам. Взаимодействие $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в катализаторах с различным содержанием хрома характеризовалось по изменениям текстуры, структуры и поверхностной кислотности носителя. Авторами [21] было найдено, что среднее значение степени окисления ионов хрома в катализаторах определяется двумя факторами: концентрацией ионов Cr^{3+} , зависящей от концентрации центров их адсорбции на носителе, и концентрацией ионов Na^+ . Удаление ионов Na^+ из носителя путем отмычки водой существенно модифицирует его кислотность, но не влияет на характер взаимодействия Сr-носитель. Установлено также, что в ходе термической обработки алюмооксидного носителя при 1123 К (850°C) происходит его фазовое превра-

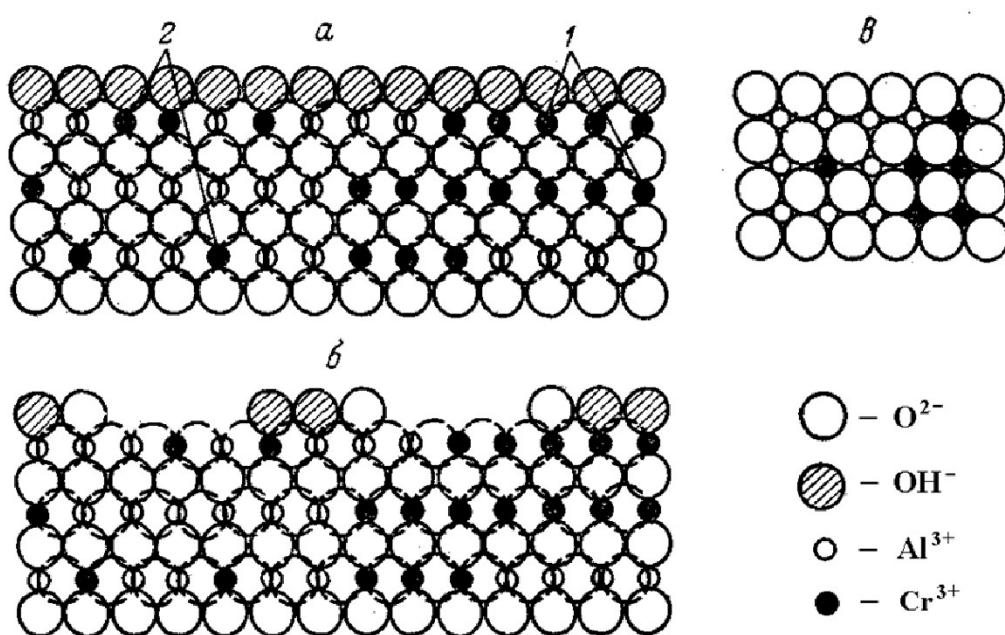


Рис. 2. Схематическое изображение структуры нанесенного алюмохромового катализатора: 1 - β -фаза; 2 - δ -фаза; а - оксид $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$, адсорбировавший воду (разрез перпендикулярно плоскости поверхности катализатора); б - то же после десорбции воды; в - вид сверху на поверхность, показан второй слой атомов кислорода указан пунктиром [9,18].

щение ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), которое способствует уменьшению количества центров адсорбции ионов хрома [21].

Реокисляемость различных структур хрома соответствует их восстановляемости. Так, ионы Cr^{3+} , образующиеся в процессе восстановления катализаторов при 330°C, практически не реокисляются при комнатной температуре [10]. Их интенсивное реокисление происходит в интервале 200–350°C, а при более высоких температурах наблюдается лишь дальнейшее реокисление, тогда как в AX-образцах, восстановленных при 600°C, подавляющее большинство ионов Cr^{3+} уже при 20°C превращается на воздухе в ионы Cr^{6+} [10]. Ионы Cr^{5+} , образующиеся после восстановления в интервале 120–150°C, реокисляются значительно хуже, чем ионы Cr^{3+} , образующиеся при высоких температурах восстановления (интенсивное реокисление ионов Cr^{5+} до Cr^{6+} происходит лишь при температурах 300–500°C), что связано с присутствием молекул воды в их координационной сфере. Низкой способностью к реокислению обладают и ионы Cr^{3+} , образующиеся при восстановлении AX-образцов с низким содержанием хрома; их интенсивное реокисление до ионов Cr^{6+} наблюдается только в интервале 350–500°C [10].

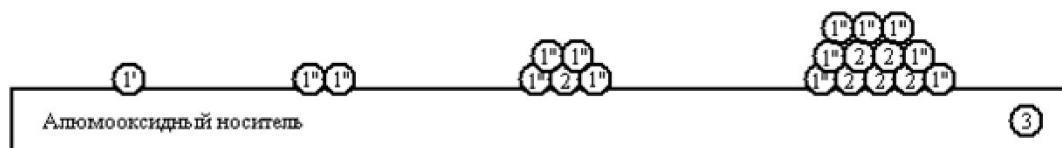
Схематически структура поверхности слоя восстановленного алюмохромового катализатора

изображена на рис. 2, где отражены различия между магнитноконцентрированной (β -фаза) и магнитноразбавленной (δ -фаза) хромсодержащими системами.

По мнению авторов работы [14], на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов следует четко различать 2 типа поверхностных и 2 типа неповерхностных ионов Cr^{3+} (см. рис. 3): 1) изолированные (не взаимодействующие с соседними ионами хрома) поверхностные ионы Cr^{3+} , дающие δ -сигнал в спектрах ЭПР; 2) кластерированные (находящиеся в магнитном взаимодействии) поверхностные ионы Cr^{3+} , дающие β -сигнал в спектрах ЭПР; 3) ионы Cr^{3+} , находящиеся в глубине решетки Cr_2O_3 и 4) ионы Cr^{3+} , внедренные в решетку алюмооксидного носителя. В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих на поверхности алюмохромовых катализаторов (а, следовательно, и в реакциях дегидрирования углеводородов), могут участвовать только ионы Cr^{3+} первых двух типов. Ионы Cr^{3+} , находящиеся в глубине решетки катализатора, не доступны для реагирующих газообразных молекул [14].

В ряде работ [8,19,20,22-24,29-31] предполагается, что, как и в случае объемного CrO_3 [25], при восстановлении AX-катализаторов сухим водородом при температурах 500°C и выше на их по-

а) Типы ионов Cr^{3+} на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов



б) Перекрывание различных типов ионов Cr^{3+} на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов

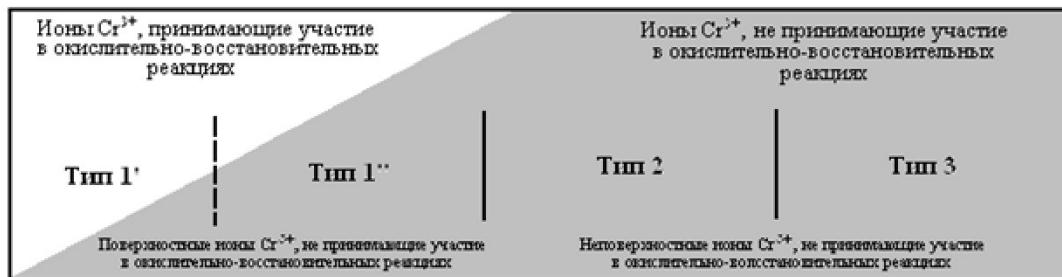


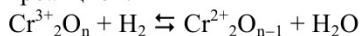
Рис. 3. Распределение ионов Cr^{3+} на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов: (а) различные формы ионов Cr^{3+} (ионы кислорода между ионами Cr^{3+} для большей ясности на схеме не показаны): 1' – изолированные (моноядерные) поверхностные ионы Cr^{3+} ; 1'' – кластерированные (мультиядерные) поверхностные ионы Cr^{3+} ; 2 - ионы Cr^{3+} внутри решетки кристаллитов Cr_2O_3 ; ионы Cr^{3+} внутри решетки алюмооксидного носителя; (б) взаимонакрывание различных типов ионов Cr^{3+} при их одновременном присутствии на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов [14].

Параметры РФЭ-спектров Cr 2p для различных состояний ионов хрома [41,42]

| Образец | Условия обработки | Cr ³⁺ | | Cr ⁶⁺ | | Cr ^o | | | Cr ⁿ⁺ | |
|--|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | E _{cb.} , эВ | ΔE _{с.о.} , эВ | E _{cb.} , эВ | ΔE _{с.о.} , эВ | E _{cb.} , эВ | ΔE _{с.о.} , эВ | % Cr ^o | E _{cb.} , эВ | ΔE _{с.о.} , эВ |
| 20% Cr ₂ O ₃ -4% K ₂ O/Al ₂ O ₃ | 550°C, воздух | 577,4 | 9,7 | 580,4 | 9,1 | — | — | — | — | — |
| | 500°C, H ₂ , 10 мин | 577,3 | 9,6 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 500°C, H ₂ , 2 ч | 577,2 | 9,6 | — | — | 572,0 | — | 9 | — | — |
| | 650°C, H ₂ , 2 ч | 577,1 | 9,6 | — | — | 571,7 | 9,9 | 15 | — | — |
| 8,45% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 550°C, H ₂ , 2 ч | 577,6 | 9,7 | — | — | 572,6 | 10,1 | 17 | — | — |
| | 650°C, H ₂ , 2 ч | 577,6 | 9,4 | — | — | 571,9 | 9,9 | 20 | — | — |
| 2,35% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 550°C, H ₂ , 2 ч | 577,4 | 9,1 | — | — | 572,0 | 10,0 | 35 | — | — |
| | 650°C, H ₂ , 2 ч | 577,6 | 9,2 | — | — | 571,8 | 9,8 | 38 | — | — |
| Cr/SiO ₂ | — | 577,1 | 10,0 | 580,4 | 9,2 | — | — | — | 577,1* | 577,9** |
| Cr/Al ₂ O ₃ | — | 577,6 | 9,8 | 579,7 | 9,0 | — | — | — | 577,8*** | 9,1 |
| CrO ₃ | — | — | — | 580,3 | 9,1 | — | — | — | — | — |
| Cr ₂ O ₃ | — | 576,6 | 9,8 | — | — | — | — | — | — | — |
| Cr (металл) | — | — | — | — | — | 574,0 | 9,0 | 100 | — | — |

* n = 2; ** n = 2, другая координация; *** n = 5.

верхности образуются ионы Cr²⁺ в соответствии с равновесной реакцией:



Такой вывод может быть сделан как из анализа спектральных данных для восстановленных хромсодержащих образцов [19,20,31], так и на основании результатов химических анализов по выделению водорода при обработке водой тщательно восстановленных алюмохромовых катализаторов [22]. На кривых температурно-опrogramмированного восстановления алюмохромовых катализаторов водородом образованию ионов Cr²⁺ соответствует небольшой пик поглощения H₂ при T ~ 500-550°C [26,27].

Степень восстановления хрома до состояния окисления 2+ увеличивается с уменьшением содержания Cr₂O₃, и существует корреляция между относительным количеством ионов Cr⁶⁺ в окисленных и Cr²⁺ в восстановленных AX-образцах [19,20,22-24]. Однако прямой пропорциональной зависимости между содержаниями ионов Cr⁶⁺ и Cr²⁺ не наблюдается [23]. По крайней мере, часть ионов Cr²⁺ образуется при восстановлении ионов хрома со степенью окисления < 6+ (т.е., Cr⁵⁺, Cr³⁺ и, возможно, Cr⁴⁺), причем образование Cr²⁺ из ионов Cr³⁺ происходит в значительно меньшей степени, чем из более высоковалентных ионов хрома [29]. Высказывалось также предположение о том, что ионы Cr²⁺ образуются в результате восстановления ионов Cr⁵⁺ [27]. На относительное

количество ионов Cr²⁺ влияет также концентрация H₂O в восстанавливающем газе и содержание различного рода промотирующих добавок в катализаторах [20,22-24]. Предполагается [20,22-24,29-31], что ионы Cr²⁺ локализуются преимущественно на поверхности восстановленных AX-катализаторов. Однако, ввиду несколько более высоких значений концентраций Cr²⁺, получаемых из данных ЭПР, по сравнению с результатами по окислению восстановленных AX-образцов водой, не исключается возможность частичной диффузии ионов Cr²⁺ в глубь решетки носителя [20], но это расхождение, вероятнее всего, объясняется неселективным окислением ионов Cr²⁺ водяным паром [23].

Между тем многим авторам [14,16-18,32-34] возможность формирования ионов Cr²⁺ в условиях протекания реакций дегидрирования углеводородов на нанесенных хромсодержащих катализаторах вообще представляется маловероятной. Более того, спектральные эксперименты по изучению состояния ионов хрома в режиме *in situ*, проведенные в последние годы (ЭПР-, КР-, ИКФП-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения в УФ- и видимой областях) [35-39], указывают на присутствие главным образом ионов Cr³⁺ на реагирующей поверхности алюмохромовых образцов, которые и играют определяющую роль при дегидрировании пропана и изобутана.

Между тем многим авторам [14,16-18,32-34]

возможность формирования ионов Cr^{2+} в условиях протекания реакций дегидрирования углеводородов на нанесенных хромсодержащих катализаторах вообще представляется маловероятной. Более того, спектральные эксперименты по изучению состояния ионов хрома в режиме *in situ*, проведенные в последние годы (ЭПР-, КР-, ИКФП-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения в УФ- и видимой областях) [35-39], указывают на присутствие главным образом ионов Cr^{3+} на реагирующей поверхности алюмохромовых образцов, которые и играют определяющую роль при дегидрировании пропана и изобутана.

Грюнерт и сотр. [40] установили, что восстановление окисленных АХ-катализаторов протекает в две стадии. На первой (быстрой) стадии происходит в основном восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} , причем одновременно с этим наблюдаются значительные эффекты задержки (или захвата) водорода и углерода от восстанавливающего агента (H_2 , CH_4 , n -гексан) на поверхности катализатора. На второй (медленной) стадии часть ионов Cr^{3+} восстанавливается до ионов с более низкой степенью окисления. С помощью РФЭ-спектроскопии эти низковалентные ионы хрома были идентифицированы авторами [41,42] как высокодисперсные частицы металлического хрома, т.е. Cr° . Причем Грюнерт и др. [41,42] не обнаружили в РФЭ-спектрах восстановленных водородом при $T > 500^\circ\text{C}$ алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторов РФЭ-сигналов от ионов Cr^{2+} (табл.). Более высокие значения спин-орбитального расщепления ($\Delta E_{\text{c.o}}$) в восстановленных хромсодержащих образцах, по сравнению с массивным металлом (см. табл.), указывают, по мнению авторов [41,42], на то, что частицы Cr° в нанесенных образцах находятся в высокодисперсном состоянии. Вывод о высокой дисперсности Cr° в восстановленных алюмохромовых системах подтверждается и данными ЭПР [4], согласно которым при глубоком восстановлении алюмохромокалиевого катализатора исчезает сигнал δ -фазы, представляющую собой изолированные ионы Cr^{3+} (т.е. высоко-диспергированную фазу Cr_2O_3).

Айраксинен и др. [43] выполнили комплексное исследование процесса восстановления нанесенного алюмохромового катализатора состава 13 вес.% $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с помощью широкого набора различных спектральных методов: РФЭС, БТСРСП/ДТСРСП-спектроскопия, *in situ* температурно-программированная КР-спектроскопия и *in situ* ИКФП-спектроскопия в комбинации с масс-спектрометрией. Для сравнения ими изучен также ненанесенный оксид хрома. Оксисленный оксид хрома на оксиде алюминия содержал ионы Cr^{3+} и Cr^{6+} , тогда как восстановления монооксидом углерода или водородом детектировались преимущественно ионы Cr^{3+} , хотя при восстановлении с помощью CO нельзя было также исключить образования ионов Cr^{2+} . Авторы [43] пришли к выводу,

что полимерные хроматы, содержащиеся в алюмохромовом катализаторе, лучше восстанавливаются, чем мономерные, что объясняется более слабым взаимодействием полихроматов с носителем. Было обнаружено, что в процессе восстановления водородом при высоких температурах на поверхности оксида хрома и алюмохромовых катализаторов появляются гидроксильные группы, обусловленные задержкой части воды, образующейся в ходе восстановления. Это оказывает влияние на координацию поверхностных ионов хрома, и, возможно, является одной из причин более низкой дегидрирующей активности хромсодержащих образцов, восстановленных водородом, по сравнению с образцами, восстановленными алканом. Кроме того, на поверхности алюмохромовых катализаторов происходит превращение поверхностных оксиднохромовых структур в более окристаллизованные формы, в результате восстановления которых образуются ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} , расположенные в глубине решетки катализатора. Данные по восстановлению АХ-образцов с помощью CO показали, что это восстановление протекает через образование бикарбонатных структур. Но с повышением температуры наблюдаются также формиатные структуры (образующиеся, вероятно, в ходе реакции Cr^{3+} -CO-комплексов с поверхностными гидроксилами), которые могут реагировать далее с карбонатами, локализованными на оксиде хрома, а также с неорганическими карбоксилатами и другими углеродсодержащими соединениями, присутствующими на поверхности алюмохромовых катализаторов [43].

В работах Канерво и Краузе [44,45] изучена кинетика температурно-программированного восстановления шести различных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (1.2–14 вес.% Cr) водородом. С использованием нелинейного регрессионного анализа авторами было проверено несколько кинетических моделей процесса восстановления, причем потребовалось использовать три скорости нагрева для выбора между различными моделями, наилучшим образом совпадающими с измеренными параметрами в H_2 -ТПВ-экспериментах. Найдено, что для объяснения наблюданной кинетики восстановления наиболее приемлемыми оказались модели ядрообразования и роста ядер. Эти модели в дальнейшем рассматривались более подробно и уточнялись с учетом временных зависимостей констант скоростей. Авторы [44,45] пришли к выводу, что уточненная модель Аврами-Ерофеева двумерного роста ядер с энергией активации около 100 кДж/моль наилучшим образом описывает кинетику восстановления образцов с содержанием хрома, близким или превышающим монослоистый уровень покрытия поверхности носителя (> 5 вес.%). В целом, механизм восстановления, по-видимому, одинаков, независимо от метода приготовления катализатора. Однако содержание хрома в образце имеет существенное значение. Так, вос-

становливаемость закономерно возрастает с увеличением содержания хрома, что подтверждает гипотезу о топохимическом характере восстановления. Восстановление образца с низким содержанием хрома (1 вес.%) протекало по-другому (не так, как восстановление остальных катализаторов): его восстановление лучше всего описывается с помощью гомогенной кинетики реакций 1-го порядка (случайное ядрообразование) [44,45].

Кислотность поверхности окисленных алюмохромовых катализаторов

Поверхность АХ-катализаторов обладает кислотными свойствами; причем установлено [3,46,47], что эта кислотность связана, главным образом, с поверхностными гидроксильными группами оксида алюминия. Вместе с тем кислотность АХ-катализаторов несколько выше кислотности исходного носителя [3,47]. Ранее [3] считалось, что повышенная (относительно чистого Al_2O_3) кислотность окисленных АХ-катализаторов обусловлена наличием на их поверхности ионов Cr^{6+} , и было найдено, что каждая пара ионов Cr^{6+} в среднем создает один дополнительный кислый центр. В пользу указанной точки зрения свидетельствует и тот факт, что кислотность восстановленных АХ-катализаторов заметно ниже, чем окисленных. Первоначально это объяснялось тем, что кислотность восстановленных АХ-образцов обусловлена только кислотными характеристиками исходного Al_2O_3 [3]. Однако более поздние эксперименты показали, что и Cr_2O_3 также дает некоторый вклад в общую кислотность алюмохромовых катализаторов: так, с ростом концентрации Cr_2O_3 кислотность поверхности восстановленных АХ-образцов несколько увеличивается [47]. Этот факт Стоун [48] объяснил тем, что ионы хрома имеют более высокое значение энергии стабилизации кристаллическим полем, чем ионы алюминия. На рис. 4, *a* схематически представлена поверхность, образовавшаяся после раскола оксидного кристалла твердого раствора $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$. По правилу электронейтральности на ней должно было бы находиться равное число катионов Cr^{3+} и Al^{3+} , покрытых и не покрытых ионами кислорода O^{2-} . Однако, вследствие того, что коор-

динационно ненасыщенные состояния для ионов хрома энергетически значительно менее выгодны, чем для ионов алюминия, происходит перегруппировка, в результате которой ионы Cr^{3+} становятся более экранированными ионами кислорода, чем ионы Al^{3+} (см. рис. 4, *b*). Соответственно на поверхности кристалла увеличивается доля ионов Al^{3+} с пониженным координационным числом. Поскольку значение отношения *заряда к радиусу* (величина, характеризующая акцепторную способность) для ионов Al^{3+} достаточно велико, то их способность координировать дополнительные количества донорных молекул (т.е. льюисовская кислотность) при этом возрастает [9,48]. Вместе с тем, увеличение концентрации Cr_2O_3 в АХ-катализаторах в большей степени влияет не на общую их кислотность, а на распределение их кислотных центров по силе: в частности, резко уменьшается количество слабых, но существенно возрастает число средних и сильных кислотных центров [47].

Кислотные центры в АХ-катализаторах имеют различную силу [3,47,49,50]. Данные ИК-спектроскопии показывают наличие на поверхности этих образцов, по крайней мере, двух типов сильных аprotонных центров [47]. При введении Cr_2O_3 в Al_2O_3 на поверхности последнего возрастает количество кислотных центров средней силы, причем неоднородность в распределении кислотной силы, характерная для поверхности Al_2O_3 , снижается [47]. Найдено [49,50], что в АХ-образцах содержится заметное количество сильных кислых центров (ответственных за активность в реакции скелетной изомеризации углеводородов), которых нет в чистом Cr_2O_3 . Величина общей кислотности и распределение кислотных центров по силе в АХ-катализаторах зависят не только от концентрации Cr_2O_3 , но и от природы Al_2O_3 [21,49,51]. Так, при низких значениях удельной поверхности и низкой алюмооксидного кислотности носителя свойства поверхности катализатора аналогичны тем, которые достигаются при высоких содержаниях хрома в алюмохромовых системах [21]. Кроме того, значительное влияние на кислотность алюмохромовых систем оказывает содержание в них щелочных промоторов [50].

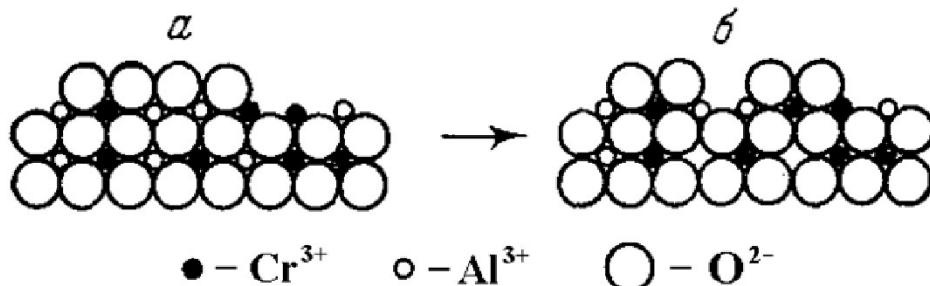


Рис. 4. Возрастание кислотности по Льюису на поверхности оксида алюминия в присутствии ионов хрома [9].

Кислотность АХ-образцов имеет преимущественно льюисовскую природу [47,49,52-54]; бренстедовские центры отсутствуют даже при монослойных покрытиях оксида алюминия оксидом хрома [54]. При этом, наряду с кислотными центрами, в АХ-системах обнаружены также заметные количества сильных основных центров [52,53], хотя их концентрация на поверхности АХ-катализаторов значительно ниже, чем на поверхности оксида алюминия ($\sim 30\%$ от числа основных центров, присутствующих на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [53].

Влияние щелочных промоторов на физико-химические свойства алюмохромовых катализаторов.

Для нейтрализации кислых центров и предотвращения тем самым нежелательных побочных реакций крекинга и изомеризации (протекающих с участием карбониевых ионов, образующихся на кислых центрах) в промышленные АХ-катализаторы дегидрирования часто вводят добавки щелочных и щелочноземельных промоторов (обычно в виде оксидов указанных металлов). Причем щелочные промоторы используются значительно чаще щелочноземельных [3,55-58]. Добавление оксидов щелочных и щелочноземельных металлов к алюмохромовому катализатору (9,18 ат.% Cr) приводит к общему снижению кислотности его поверхности, особенно падает количество центров с $pK_a \leq +3,3$ [59]. При введении щелочных промоторов, наряду с подавлением реакций крекинга и изомеризации, повышается дегидрирующая активность алюмохромовых катализаторов, а также снижается содержание отлагающегося на их поверхности кокса [3,55-57]; следовательно, промотирующее действие щелочных добавок нельзя объяснить только изменением кислотности катализаторов.

Природа щелочных промоторов оказывает различное влияние на кислотность АХ-систем. Так, введение K_2O или Na_2O примерно в равной степени уменьшает в них количество всех видов кислотных центров, тогда как Li_2O отправляет, главным образом, сильнокислотные центры; иными словами, добавки K_2O и Na_2O не изменяют распределение кислотных центров по силе, а Li_2O приводит к их перераспределению [47,66]. Установлено также [53], что щелочные промоторы, подавляя льюисовскую кислотность, одновременно увеличивают силу поверхностных основных центров АХ-образцов, которая возрастает в следующей последовательности: $Li < Na < K < Rb < Cs$. Однако роль щелочных промоторов этим не ограничивается. Отмечается [60-63], что щелочные добавки увеличивают удельную поверхность АХ-катализаторов (особенно при малых содержаниях промотора), стабилизируя шпинельную структуру алюмооксидного носителя, и, кроме того, способствуют кристаллизации различных аморфных фаз, если последние присутствуют на поверхности ка-

тилизаторов [60-62]. Указанные эффекты ослабляются с уменьшением концентрации промотора и увеличением его заряда [60,61]. Вместе с тем при высоких температурах прокаливания добавки щелочных промоторов оказывают небольшое минерализующее воздействие на структуру алюмооксидного носителя алюмохромовых катализаторов. Так, с увеличением концентрации оксида натрия в алюмохромовых образцах от 0,05 до 1,0 масс.% Na_2O температура образования корундовой фазы оксида алюминия снижается с ~ 1140 до $1015^\circ C$ [64].

Ромби и др. [65] исследовали влияние добавок калия (0-1,8 вес.% K) на поверхностные свойства и восстанавливаемость алюмохромового катализатора (~ 6 вес.% Cr). Образцы готовились пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($121 \text{ m}^2/\text{г}$; $V_p = 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$) растворами CrO_3 и $K_2Cr_2O_7$ (в случае К-содержащих образцов) с последующими сушкой (383 K, в течение ночи) и прокаливанием (973 K, 12 ч) на воздухе. Как и следовало ожидать, с увеличением содержания щелочного металла происходило снижение общей поверхностной кислотности образцов катализаторов. Особенно это касалось изменений в распределении силы кислотных центров, что было обусловлено тем, что при содержаниях щелочного промотора выше 0,5 вес.% калий приводил к исчезновению кислотных центров преимущественно слабой и средней силы [65].

Существует определенная связь между содержанием щелочного промотора (M_2O) и концентрацией ионов Cr^{6+} в окисленных АХ-катализаторах: с увеличением количества щелочных добавок содержание ионов Cr^{6+} в АХ-образцах возрастает [65,66]. При высоких концентрациях щелочных добавок в алюмохромовых катализаторах на их поверхности образуются объемные фазы хроматов щелочных металлов [62,66]. Так, формирование фазы хромата калия при введении добавок калия в АХ-системы, по мнению авторов работ [65,67], происходит за счет диспергированных оксидных форм Cr^{3+} и $\alpha\text{-Cr}_2O_3$, присутствующих на поверхности алюмохромовых катализаторов.

В отличие от непромотированного алюмохромового катализатора, в котором наблюдается только один пик поглощения водорода, в К-содержащих образцах отчетливо проявляются двухпиковые профили температурно-программированного восстановления, включающие низкотемпературный и высокотемпературный компоненты (рис. 5). Это может быть объяснено присутствием на поверхности алюмохромокалиевых катализаторов двух различным типов поверхностных соединений Cr^{VI} , обладающих различной восстанавливаемостью; в частности, соединения Cr^{VI} , образующиеся при добавлении калия, обладают меньшей восстанавливаемостью, поскольку им соответствует второй, более высокотемпературный пик на кривых ТПВ [65].

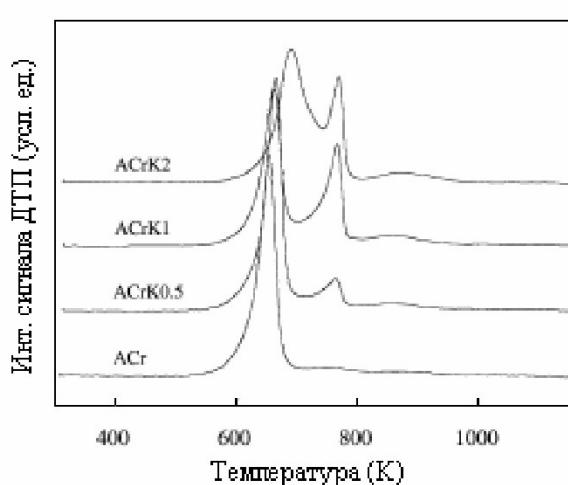


Рис. 5. Влияние содержания калия (0,5–2,0 вес.%) на кривые температурно-программированного восстановления К-содержащих алюмохромовых катализаторов: скорость нагрева – 20 К/мин; восстанавливющий агент – 5% H_2/N_2 (30 мл/мин); навеска образца катализатора – 40 мг [65].

Количество ионов Cr^{6+} возрастает не только с ростом концентрации щелочной добавки, но и с увеличением размера иона промотора (при одинаковой концентрации Me_2O , введенного в AX-образцы), проходя через максимум для Rb_2O [61]. Наличие такой зависимости объясняется тем, что с увеличением ионного радиуса щелочной добавки снижается возможность ее внедрения в решетку Al_2O_3 , и одновременно с этим возрастает ее стабилизирующее влияние на структуру носителя. При некотором предельном значении концентрации промотора, зависящем от ионного радиуса щелочного металла, происходит сегрегация щелочных добавок на поверхности катализатора, и, параллельно с этим, часть ионов Cr^{3+} , находившаяся в твердом растворе с Al_2O_3 , выходит на поверхность, окисляясь до Cr^{6+} [61]. Таким образом, на поверхности промотированного щелочными добавками AX-катализатора образуется хроматоподобная фаза типа Me_2CrO_4 [61,62], которая нахо-

дится в динамическом равновесии с алюминатной фазой (в зависимости от характера окислительно-восстановительных условий реакционной среды) [62]:
ных AX-катализаторов ионы Cr^{6+} и Cr^{5+} перехо-дят, как правило, в ионы Cr^{3+} ; однако с уменьше-нием концентрации хрома температуры восста-новления растет доля ионов Cr^{6+} , восстановли-вающихся до Cr^{3+} . Ди- и полихроматные структу-ры, образующиеся при высоких концентрациях Cr_2O_3 на поверхности AX-катализаторов, восста-навливаются значительно легче мономерных хро-матов, характерных для малых содержаний хрома. Реокисляемость различных структур хрома соот-ветствует 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 де-гидрирования углеводородов рядом авторов оспа-ривается. На поверхности AX-катализаторов при-сутствуют 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. Вели-чина общей кислотности и распределение кислот-ных 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 со-держания щелочных промоторов. Общая кислот-ность восстановленных AX-образцов лишь в не-значительной степени повышается с ростом кон-центрации хрома и определяется, в основном, ки-слотностью исходного оксида алюминия, но рас-пределение кислотных центров по силе в восста-новленных AX-катализаторах достаточно сильно зависит от содержания Cr_2O_3 . Щелочные промо-торы подавляют льюисовскую кислотность и од-новременно увеличивают силу поверхностных ос-новных центров AX-образцов в последователь-ности: $Li < Na < K < Rb < Cs$. Кроме того, щелочные добавки увеличивают удельную поверхность AX-катализаторов (особенно при малых содержа-ниях промотора), стабилизируя шпинельную структуру алюмооксидного носителя и способствуя кристал-лизации различных аморфных фаз, если послед-

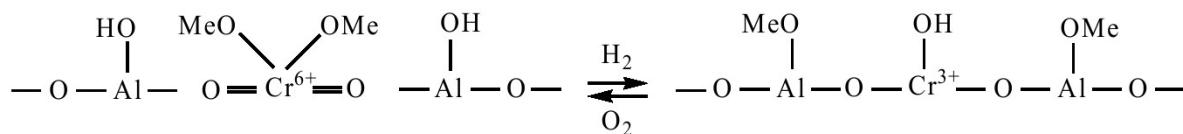


Рис.6

дится в динамическом равновесии с алюминатной фазой (в зависимости от характера окислительно-восстановительных условий реакционной среды) [62]:
Таким образом, при восстановлении окислен-

ние присутствуют на поверхности катализаторов; указанные эффекты ослабляются с уменьшением концентрации промотора и увеличением его заря-да.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление и фазовый состав алюмохромовых катализаторов // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2008, №5. С.66-76.
2. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 19. Фазовый состав, текстура и структура поверхности окисленных алюмохромовых катализаторов // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2008, №6. С.50-61.
3. *Poole C.P., McIver D.S.* The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
4. *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.
5. *O'Рейли Д.* Методы магнитного резонанса в катализических исследованиях // Катализ. Новые физические методы исследования. – М.: Мир. 1964. С. 9-111.
6. *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.
7. *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.
8. *Cossee P., Van Reijen L.L.* The Valence State of Chromium-on-Carrier Catalyst // actes 2-me Congr. Int. Catal. Paris. 1960. – Paris: Technip. 1961. T. 2. P. 1679-1695.
9. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия. 1981. – 288 с.
10. *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.
11. *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.
12. *Oskam A., Stufkens D.J., Vuurman M.A.* Characterization of CrO₃-Al₂O₃ Catalysts by Raman Spectroscopy // J. Mol. Struct. 1990. V. 217. P. 325-334.
13. *Weckhuysen B.M., De Ridder L.M., Grobet P.J., Schoonheydt R.A.* Redox Behavior and Dispersion of Supported Chromium Catalysts // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 1. P. 320-326.
14. *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.
15. *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.
16. *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.
17. *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.
18. *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.
19. *Van Reijen L.L., Sachtler W.M.H., Cossee P., Brower D.M.* The Active Sites on Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // Proc. 3rd Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1965. V. 2. P. 829-843.
20. *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.
21. *Mentastyl L.R., Gorri O.F., Cadus L.E.* A Study of Chromia-Alumina Interaction by Temperature-Programmed Reduction in Dehydrogenation Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. N 1. P. 136-143.
22. *Словецкая К.И., Рубинштейн А.М.* О валентном состоянии хрома в активных центрах на дегидрирующем алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 2. С. 342-344.
23. *Винникова Т.С., Словецкая К.И., Рубинштейн А.М.* Влияние химического состава на содержание двухвалентного хрома в восстановленных алюмохромовых катализаторах // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 1282-1287.
24. *Словецкая К.И., Милорава Г.В., Рубинштейн А.М., Ашавская Г.А., Козлов Н.С., Скрыган Е.А.* Влияние щелочных и редкоземельных элементов на содержание Cr (II) и структуру катализаторов Cr₂O₃·Al₂O₃·Me_xO_y // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 2. С. 253-257.

25. Fouad N.E. Formation of Cr(II) Species in the H₂/CrO₃ System. Parameter Control // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. P. 541-547.
26. Джалилова Ф.Ф., Нурсеитова Т.Э., Мирзарахимов М.С. Изучение кинетики восстановления компактных окислов // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. – Ташкент: Изд-во Ташкент политехн. ин-та, 1979. Вып. № 290. С. 56-61.
27. Иноятов Н.Ш., Нурсеитова Т.Э. Исследование алюмохромовых систем // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. – Ташкент: Изд-во Ташкент политехн. ин-та, 1979. Вып. № 290. С. 95-103.
28. Zaki M.I., Fouad N.E. Bond G.C., Tahir S.F. Temperature-Programmed Reduction of Calcined Chromia-Coated Alumina and Silica Catalysts: Probing Chromium (VI)-Oxygen Species // Thermochim. Acta. 1996. V. 285. N 1. P. 167-179.
29. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М., Тимофеева Е.А., Алешин Э.Г., Иванковский В.Э. Влияние окиси калия на дегидрирующие активные центры алюмохромовых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 7. С. 1476-1480.
30. Медведев В.Н., Стерлигов О.Д., Маслова Л.К. О восстановлении алюмохромокалиевого катализатора // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 10. С. 2178-2181.
31. Webber L.M. Effect of Hydrogen Adsorption on the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Catalysts Containing Chromium Oxide // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. N 19. P. 2694-2699.
32. Cimino A., Cordischi D., De Rossi S., Ferraris G., Gazzoli D., Indovina V., Occhiuzzi M., Valigi M. Studies on Chromia/Zirconia Catalysts II. ESR of Chromium Species // J. Catal. 1991. V. 127. N 2. P. 761-776.
33. Миначев Х.М., Ходаков Ю.С., Каляев Г.И., Нестеров В.К. О природе каталитической активности хромсодержащих катализаторов в реакции дегидрирования н-парафиновых углеводородов // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 5. С. 677-681.
34. 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.
35. Brückner A. Monitoring Transition Metal Ions (TMI) in Oxide Catalysts during (Re)action: The Power of Operando EPR // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 4461-4472.
36. Nijhuis T.A.(Xander), Tinnemans S.J., Visser T., Weckhuysen B.M. Operando Spectroscopic Investigation of Supported Metal Oxide Catalysts by Combined Time-Resolved UV- VIS/Raman/On-Line Mass Spectrometry // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 4361-4365.
37. Puurunen R.L., Beheydt B.G., Weckhuysen B.M. Monitoring Chromia/Alumina Catalysts *In Situ* during Propane Dehydrogenation by Optical Fiber UV-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy // J. Catal. 2001. V. 204. N 1. P. 253-257.
38. Weckhuysen B.M., Verberckmoes A.A., Debaere J., Ooms K., Langhans I., Schoonheydt R.A. *In Situ* UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Relating Isobutane Dehydrogenation Activity with Cr-Speciation via Experimental Design // J. Mol. Catal. A. 2000. V. 151. NN 1-2. P. 115-131.
39. Tinnemans S.J., Kox M.H.F., Nijhuis T.A., Visser T., Weckhuysen B.M. Real Time Quantitative Raman Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts without the Need of an Internal Standard // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. N 1. P. 211-216.
40. Grünert W., Saffert W., Feldhaus R., Anders K. Reduction and Aromatization Activity of Chromia-Alumina Catalysts. I. Reduction and Break-in Behavior of a Potassium-Promoted Chromia-Alumina Catalysts // J. Catal. 1986. V. 99. N 1. P. 149-158.
41. Грюнерт В., Шпиро Е.С., Антошин Г.В., Фельдхаус Р., Андерс К., Миначев Х.М. Образование металлического хрома на поверхности алюмохромовых катализаторов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 372-377.
42. Grünert W., Shpilo E.S., Feldhaus R., Anders K., Antoshin G.V., Minachev Kh.M. Reduction and Aromatization Activity of Chromia-Alumina Catalysts. II. An XPS Investigation of Chromia-Alumina Catalysts // J. Catal. 1986. V. 100. N 1. P. 138-148.
43. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K., Guerrero-Pérez M.O., Bañares M.A. Reduction of Chromia/Alumina Catalyst Monitored by DRIFTS-mass spectrometry and TPR-Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 4371-4377.
44. Kanervo J.M., Krause A.O.I. Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reduction; Behavior of a CrO_x/Al₂O₃ Catalyst // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 40. P. 9778-9784.
45. Kanervo J.M., Krause A.O.I. Characterisation of Supported Chromium Oxide Catalysts by Kinetic Analysis of H₂-TPR Data // J. Catal. 2002. V. 207. N 1. P. 57-65.
46. Аннағиев М.Х., Зульфугаров З.Г. Исследование влияния условий приготовления на кислотность алюмохромокисльных катализаторов методом ИК-спектроскопии // Химическая кинетика и катализ: Сб. науч. тр. – М.: Наука. 1979. С. 145-147.
47. Стерлигов О.Д., Пономарева С.А., Медведев В.Н. О кислотности восстановленных алюмохромо-

- вых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 1330-1332.
48. Stone F.S. The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions // Chimia. 1969. V. 23. N 12. P. 490-494.
49. Стерлигов О.Д., Пономарева С.А. Изучение превращений 2-метилбутена-2 на Al₂O₃ и алюмохромовых катализаторах // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 3. С. 358-363.
50. Kania W. Surface Acidity of Chromia-Alumina Catalysts // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 11-12. P. 501-507.
51. Борисович И.Г., Стерлигов О.Д., Маслова Л.К., Вассерберг В.Э. Дифференцированное использование поверхности окиси алюминия при получении сложных и смешанных катализаторов. Сообщение 5. Влияние кислотно-основной природы поверхности Al₂O₃ на активность газоадсорбционных алюмохромовых катализаторов в процессе дегидрирования изопентана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 6. С. 1227-1232.
52. Паукштис Е.А., Коцаренко Н.С., Юрченко Э.Н., Венюков В.Ф., Лиакумович А.Г., Набережнова Г.И., Белякова Л.Д. Кислотно-основные свойства алюмохромового катализатора // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 4. С. 972-977.
53. Damon J.P., Scokart P.O. Acid-Base Properties of Alkali Promoted Chromia-Alumina Catalysts // Chem. Lett. 1980. N 3. P. 327-330.
54. Turek A.M., Wachs I.E., DeCanio E. Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5000-5007.
55. Любарский Г.Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.
56. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия. 1973. 296 с.
57. Стерлигов О.Д., Олфертьева Т.Г., Кононов Н.Ф. Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.
58. Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкиларomaticских углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 81 с.
59. Стерлигов О.Д., Елисеев Н.А., Беленькая А.П. Влияние природы промотора на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования изопентана // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 1. С. 141-145.
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.
62. Rubinstein A.M., Pribylkova 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. Т. 2. Р. 1981-2003.
63. Дадашев Б.А., Аббасова С.Г. Влияние концентрации окиси калия на свойства алюмохромового катализатора // Азерб. хим. ж. 1976. № 12. С. 15-18.
64. Григорьев В.Ф., Большаков Д.А., Яблонская А.И., Орлов Е.В. Влияние химического состава и условий термообработки дегидрирующего алюмохромового катализатора на его физико-химические свойства // Исслед. и разраб. технол. пр-ва мономеров и синт. каучука (Сб. науч. тр. НИИМСК). – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 8-18.
65. Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V., De Rossi S., Ferraris G., Pistone A. Effects of Potassium Addition on the Acidity and Reducibility of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // Appl. Catal. A. 2003. V. 251. N 2. P. 255-266.
66. Carrà S., Forni L. Catalytic Dehydrogenation of C₄ Hydrocarbons over Chromia-Alumina // Catal. Rev. Sci. Eng. 1972. V. 5. N 1. P. 159-198.
67. Cavani F., Koutyrev M., Trifirò F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A., Del Piero G. Chemical and Physical Characterization of Alumina-Supported Chromia-Based Catalysts and Their Activity in Dehydrogenation of Isobutane // J. Catal. 1996. V. 158. N 1. P. 236-250.

□ 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