

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

18. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Нанесенные оксиды хрома относятся к числу наиболее распространенных промышленно важных катализаторов, которые используются в процессах дегидрирования, дегидроциклизации, деалкилирования и риформинга углеводородов. Несмотря на то, что оксиднохромовые системы работают, как правило, при более высоких температурах, чем аналогичные катализаторы на основе благородных металлов, они имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с металлическими контактами: в первую очередь, они обладают более высокими значениями селективностей и менее требовательны к качеству сырья. В предыдущих сериях обзоров [1-17] нами были рассмотрены структура и свойства нанесенных оксидномolibденовых и оксиднованадиевых катализаторов дегидрирования углеводородов. В предлагаемой серии статей эта тема будет далее распространена на нанесенные оксиднохромовые композиции, в которых так же, как и ранее, основное внимание будет уделено катализаторам на алюмооксидной основе, поскольку среди различных нанесенных оксиднохромовых систем алюмохромовые (АХ) катализаторы отличаются высокой активностью и стабильностью, и они получили наибольшее распространение в процессах нефтепереработки и нефтехимии (в первую очередь, при дегидрировании алифатических углеводородов состава C_2-C_5 [18-27]). Благодаря большой практической важности данных процессов, система $\gamma-Al_2O_3-Cr_2O_3$ в течение последних нескольких десятков лет интенсивно исследовалась многими авторами, что было обусловлено не только необходимостью преодоления чисто технологических проблем, но также и решением целого ряда теоретических вопросов гетерогенного катализа, связанных, в частности, с выяснением механизмов и природы активных центров в катализаторах дегидрирования. Поэтому на сегодняшний день АХ-композиции относятся к числу наиболее подробно изученных катализаторов, используемых в промышленной практике.

Методы приготовления алюмохромовых катализаторов. В качестве носителя алюмохро-

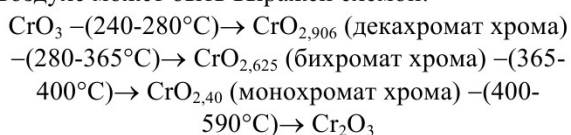
мовых катализаторов, как и в случае алюмомolibденовых или алюмованадиевых систем, обычно используют низкотемпературные модификации Al_2O_3 , т.е. преимущественно $\gamma-Al_2O_3$ и $\eta-Al_2O_3$ (реже – высокотемпературные формы оксида алюминия: δ -, θ - и $\alpha-Al_2O_3$). Считается [18-23], что оксид алюминия, входящий в состав АХ-катализаторов, выполняет несколько функций: во-первых, он является носителем, обеспечивая высокую поверхность наносимого Cr_2O_3 ; во-вторых, он выполняет функции стабилизатора, сохраняя оксид хрома в высокодисперсном состоянии и ингибируя его спекание в условиях высокотемпературных воздействий реакционной среды; в-третьих, Al_2O_3 способствует стабилизации поверхностных ионов хрома в высоковалентном состоянии ($6+$) в окисленных АХ-катализаторах, что обеспечивает формирование наиболее активных центров дегидрирования углеводородов. Последнее обстоятельство (стабилизация высшей валентности), как будет показано ниже, является прямым следствием высокодисперсного состояния ионов хрома на поверхности окисленных катализаторов.

Для приготовления алюмохромовых композиций используют различные методы синтеза: пропитка гранул оксида алюминия водными растворами соединений хрома [18-29], соосаждение из растворов солей хрома и алюминия [20,27,67], метод равновесной адсорбции (обмен ОН-групп на хромат-анионы) [30-34], газоадсорбционное нанесение летучих соединений хрома (например, хлористого хрома или ацетилацетоната хрома) на алюмооксидную подложку с последующим разложением адсорбата и прокаливанием полученного материала (другое название метода – метод атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ)) [35-37]. Среди различных методов приготовления АХ-катализаторов наиболее распространен метод пропитки, что объясняется относительной простотой данной технологии, а также более высокими эксплуатационными характеристиками контактов, получаемых этим методом. Однако АХ-композиции, полученные пропиткой, имеют, как правило, неравномерное распределение ионов хрома по грануле носителя; причем градиент кон-

центрации хрома по зерну катализатора тем выше, чем сильнее взаимодействие хрома с подложкой, а также чем меньше объем и больше вязкость пропитывающего раствора [38,39]. В частности, при пропитке растворами нитрата хрома, прочно адсорбирующегося на поверхности оксида алюминия, с большой вероятностью образуется «корочковый» тип распределения нанесенного компонента, в отличие от более равномерного распределения хрома в случае пропитки алюмооксидного носителя растворами CrO_3 или бихромат аммония [38,39].

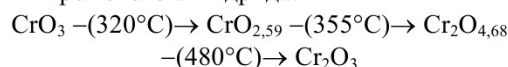
Активным компонентом нанесенных оксидно-хромовых катализаторов, отвечающим за их дегидрирующую активность, является оксид хрома (III). В качестве его прекурсоров (предшественников) при пропитке носителя используют различные соединения Cr (VI) и Cr (III), но чаще всего применяются CrO_3 (или растворы хромовой кислоты), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В процессе термической обработки на воздухе при температурах выше 600°C все эти соединения переходят в Cr_2O_3 . Термическая стабильность у ионов Cr^{6+} ниже, чем у ионов Mo^{6+} и V^{5+} , что отражается, как это будет показано ниже, в заметных отличиях структурных и каталитических характеристик нанесенных оксиднохромовых катализаторов от аналогичных параметров нанесенных оксидномolibденовых и оксиднованадиевых систем. В частности, при умеренных и высоких концентрациях хрома ионы Cr^{3+} образуются на поверхности нанесенных катализаторов даже при использовании в качестве хромового компонента Cr(VI)-содержащих прекурсоров и последующего прокаливании образцов в окислительной среде.

Термическое разложение хромовых прекурсоров. Одним из наиболее распространенных водорастворимых соединений хрома, использующихся при синтезе импрегнированных хромосодержащих катализаторов, является хромовый ангидрид (CrO_3). Оксид хрома (VI) (темно-красные игольчатые кристаллы) имеет кристаллическую решетку ромбической симметрии с параметрами: $a=4,789$, $b=8,557$ и $c=5,743$ Å; $Z=4$; пространственная группа $C2cm$; атомы хрома в данной структуре находятся в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода [40,41]. Термическое разложение хромового ангидрида (CrO_3) имеет сложный характер и протекает через несколько стадий; причем термолизу хромового ангидрида предшествует стадия плавления CrO_3 (при $T \sim 200-240^\circ\text{C}$), сопровождающаяся его частичной диссоциацией [40-45]. Согласно [40,41], процесс термического разложения нанесенного оксида хрома (VI) на воздухе может быть выражен схемой:

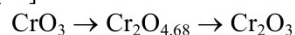


Образующийся при этом Cr_2O_3 еще содержит

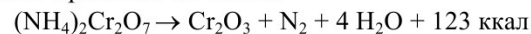
некоторый избыток кислорода относительно стехиометрического оксида хрома (III); полное удаление активного кислорода наступает лишь при температурах выше 800°C [40-42]. Бенковски и сотр. [45] выделяют три основных стадии разложения хромового ангидрида:



Первый промежуточный продукт близок по своему составу бихромату хрома ($\text{CrO}_{2,59} \sim \text{CrO}_{2,625}$), а второй – монохромату хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_{4,68} = \text{Cr}_5\text{O}_{11,7} \sim \text{Cr}_5\text{O}_{12} = \text{CrO}_{2,40}$). В отличие от чистого хромового ангидрида, термическое разложение CrO_3 , нанесенного на оксид алюминия, протекает в два этана [45]:

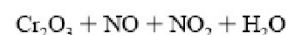
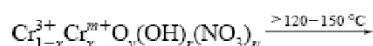
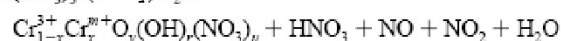
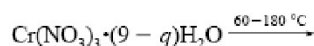
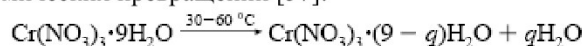


Хромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, при нагревании в интервале $80-120^\circ\text{C}$ превращается в бихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [46-48], разложение которого на воздухе начинается при нагревании выше $\sim 180^\circ\text{C}$, и далее, как считается [49], самопроизвольно протекает по схеме:

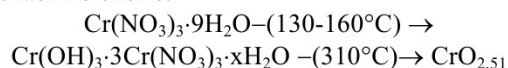


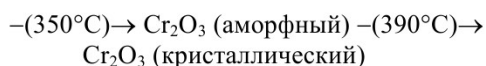
Между тем в ряде работ [42,46,47,50-56] указывается на стадийный характер разложения бихромата аммония, сопровождающегося образованием нескольких промежуточных продуктов, различных по структуре. Мнения различных авторов по составу этих интермедиатов крайне противоречивы. В качестве промежуточных продуктов разложения бихромата аммония предлагались оксиды хрома состава $\text{CrO}_{2,75}$ и $\text{CrO}_{2,35}$ [21], CrO_3 [46,47,42,54], CrO_2 [42,46,47,53], комплексы типа $\text{CrO}_3 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{Cr} \cdot \text{NH}_3$ [52], хроматы хрома (III) [56] и другие хромсодержащие структуры [50,53,55]. Так или иначе, термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ завершается образованием оксида хрома (III), причем при более низких температурах ($T \sim 400-450^\circ\text{C}$), чем в случае оксида хрома (VI).

В процессе разложения на воздухе нонагидрата нитрата хрома, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, на его дегидратации наблюдаются три основных эндотермических эффекта с потерей массы при $25-110$, $110-217$ и $408-490^\circ\text{C}$, которым соответствуют следующие стадии термических превращений [57]:



По другим данным [58], термолит $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на воздухе начинается при 55°C (плавление в кристаллизационной воде) и далее протекает по схеме:





Но в любом случае главными промежуточными продуктами при термоллизе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ являются менее гидратированные нитраты хрома и/или основные нитраты хрома. На конечной стадии термического разложения различных хромовых прекурсоров образуется кристаллическая фаза оксида хрома (III) ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) в виде зеленых кристаллов различного оттенка (в зависимости от

и сотр. [30,33] и Ванга и Холла [34] было показано, что при относительно небольших содержаниях нанесенного хрома нанесенные алюмохромовые композиции могут рассматриваться как типичные катализаторы монослойного типа, и к ним вполне применимы подходы, используемые при исследованиях аналогичных по природе алюмомолибденовых, алюмованадиевых и алюмовольфрамовых систем. Как и в случае Мо-, V- и W-содержащих катализаторов, характер молекулярной структуры

Таблица 1. Оксиднохромовые структуры, наблюдаемые на поверхности различных носителей^a [60]

Оксидный носитель	$S_{\text{уд.}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	pH	Наблюдаемые оксиднохромовые структуры
MgO	80	11	CrO_4^b (885)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	180	8,9	CrO_4^b , Cr_2O_7 (896)
ZrO ₂	39	5,9-6,1	CrO_4^b , Cr_2O_7 (865)
TiO ₂	35	6,0-6,4	CrO_4^b , Cr_2O_7 (880)
SiO ₂	300	3,9	Cr_2O_7 , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^b$, Cr_4O_{13} (962)

^a В скобках даны значения основной КР-полосы (см^{-1}) для превалирующей оксиднохромовой структуры.

^b Превалирующая оксиднохромовая структура при монослойном уровне покрытия поверхности носителя соединениями хрома.

степени дисперсности). Параметры ромбоэдрической структуры решетки $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ по данным различных авторов находятся в пределах: для $a = 5,33 \div 5,38 \text{ \AA}$ и для $\alpha = 54,45 \div 55,15^{\circ}$; $Z = 2$; пространственная группа $R\bar{3}c$; структурный тип корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); атомы хрома в структуре данного оксида расположены в октаэдрических пустотах между атомами кислорода [41, 59 (JCPDS 76-147)]. Эта же решетка может быть описана и в рамках гексагональной сингонии с параметрами $a = 4,9588$ и $c = 13,5942 \text{ \AA}$; $D_x = 5,231 \text{ г/см}^3$; $Z = 6$ [59 (JCPDS 38-1479)]. Кристаллический оксид хрома (III) при комнатной температуре является антиферромагнетиком с точкой перехода в парамагнитную фазу $T_N > 35^{\circ}\text{C}$. На воздухе Cr_2O_3 является полупроводником p -типа, но в атмосфере водорода или других газов с восстанавливающими свойствами p -проводимость переходит в проводимость n -типа [41].

Адсорбция ионов хрома на поверхности минеральных носителей. В работах Ианнибелло

оксиднохромовых комплексов, образующихся при нанесении соединений хрома из водных растворов на поверхность минеральной подложки, определяется, главным образом, величиной остаточного pH в точке нулевого заряда [60]. Поэтому так же, как и в водных растворах соединений Cr (VI), структура оксиднохромовых комплексов на поверхности различных носителей зависит от степени кислотности среды. В основных водных растворах хром (VI) присутствует, как правило, в виде аниона CrO_4^{2-} , а в кислых – в виде аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При $\text{pH} < 1$ в водных растворах фиксируются также анионы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Аналогичная картина наблюдается и на поверхности нанесенных хромосодержащих катализаторов. В табл. 1 приведены основные структуры, идентифицированные методом КР-спектроскопии на поверхности различных носителей при монослойном уровне покрытия минеральной подложки оксидом хрома.

Как видно из этой таблицы, с увеличением остаточной кислотности носителя (pH в точке нулевого заряда) растет доля конденсированных

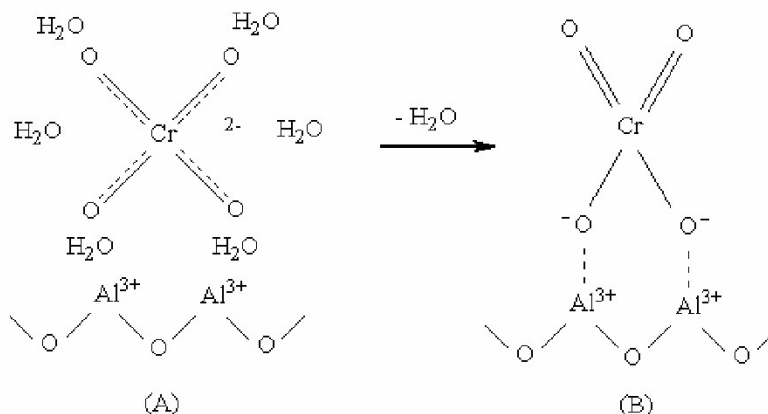


Рис 1. Адсорбция хромат-ионов на поверхности оксида алюминия [33]

хромкислородных комплексов Cr(VI) [60].

Данные спектроскопии диффузного отражения и КР-спектроскопии показывают [30,33], что даже после пропитки оксида алюминия растворами бихромат-ионов, в низкоконцентрированных (0,5-2,3 вес.% Cr) алюмохромовых импрегнатах ионы хрома находятся преимущественно в виде изолированных CrO_4^{2-} -ионов. Более того, и в прокаленных при 773 К алюмохромовых катализаторах наблюдаемые КР-полосы также нельзя отнести к бихроматным структурам.

Это позволяет сделать два важных вывода: 1) адсорбция хромат-ионов на поверхности оксида алюминия происходит по анионообменному механизму с образованием мономерных CrO_4^{2-} -ионов (рис. 1); 2) при низких концентрациях хрома адсорбированные хромат-ионы не полимеризуются даже после прокаливания при 773 К [33].

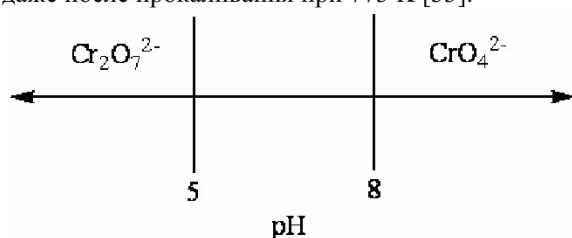


Рис. 2. Преобладающие формы хромат-ионов в водных растворах при различных значениях pH [61].

В отличие от ионов Mo^{VI} и W^{VI} , легко образующих полимерные оксосоединения в водных растворах, у ионов Cr^{VI} тенденция к образованию полимерных соединений в слабокислых, нейтральных и основных растворах проявляется очень слабо. На рис. 2 показаны преобладающие формы хромат-ионов при различных значениях pH водных растворов; в основном это – мономеры и димеры. Наблюдаемое с ростом концентрации хрома некоторое смещение в коротковолновую область КР-полос монохромат-ионов, адсорбированных на поверхности оксида алюминия, при сохранении исключительно мономерного характера этих комплексов, можно объяснить изменением полярности хромкислородных связей, что обусловлено неоднородностью поверхности алюмооксидного носителя, на которой OH-группы имеют различную основность.

Наиболее основные OH-группы связаны с ионами Al^{3+} с помощью связей высокой полярности, и прикрепляемые к ним при низких концентраци-

ях хрома адсорбированные комплексы будут иметь двойной отрицательный заряд, делокализованный по всей структуре монохромат-иона (как и в растворах). Другая картина имеет место при более высоких концентрациях хрома, когда монохромат-анионы прикрепляются к менее основным центрам (которые, разумеется, вступают в обменные реакции позднее) [33]. В этом случае поверхностные соединения хрома могут быть представлены в виде ковалентной структуры (рис 3).

Для объяснения процессов адсорбции хромат-ионов на поверхности минеральных носителей часто используется электростатическая модель [33,34,61,62]. В этой модели основными факторами, влияющими на адсорбцию, считаются заряд иона, значение pH пропитывающего раствора и величина изоэлектрической точки носителя (IEP). Согласно электростатической модели, оксианион металла вначале ассоциирует, а затем реагирует с протонированными гидроксильными группами поверхности минерального носителя. Поэтому для того, чтобы происходила адсорбция металлсодержащего аниона, необходимо, чтобы поверхность носителя была заряжена положительно. Чем выше положительный заряд поверхности носителя, тем выше величина адсорбции металлсодержащих анионов. Процесс адсорбции хромат-анионов на поверхности оксида алюминия (IEP = 6-8) вполне уместно описать в рамках электростатического механизма при pH пропитывающего раствора < 6 [61,62]. Схематически такой механизм изображен на рис. 4. При синтезе алюмохромовых катализаторов методом равновесной адсорбции количество адсорбирующихся металлсодержащих анионов слабо зависит от концентрации пропитывающего раствора, но сильно зависит (является обратной функцией) от величины его pH [34]. Эксперименты показали [34,61], что, как и в случае алюмомолибденовых или алюмованадиевых катализаторов, при значениях pH хромсодержащего раствора, превышающих величину IEP, т.е. при $\text{pH} > 6-8$ (в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), наблюдается резкое снижение количества адсорбирующихся хромат-анионов [34]. С другой стороны, при снижении pH хроматных растворов от 10 до 2,7 количество поглощаемого алюмооксидным носителем хрома возрастает с 0,4 до 2,5 вес.% Cr [61].

В целом последовательность взаимодействий бихромат-иона при его адсорбции из кислых растворов на поверхности оксида алюминия можно



Рис. 3. Формирование ковалентных оксиднохромовых структур на поверхности носителя [33].

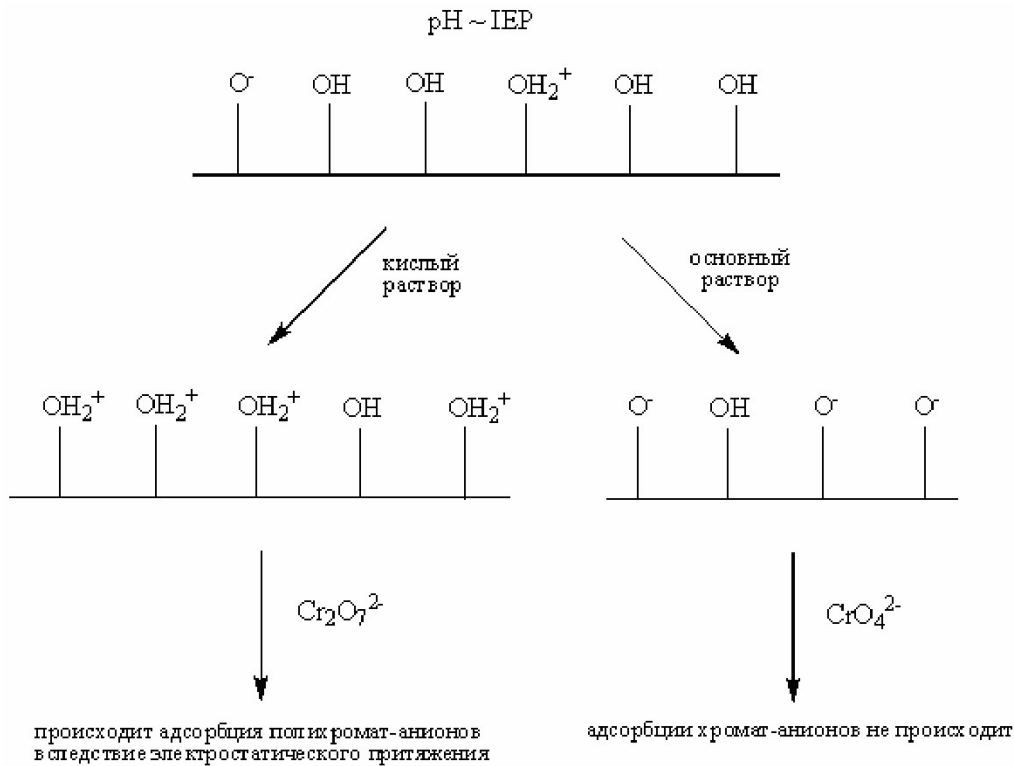
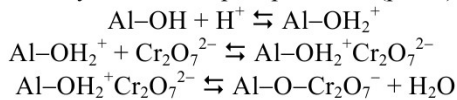
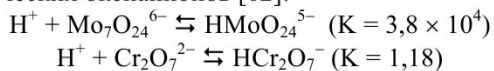


Рис. 4. Схема адсорбции оксианионов хрома по электростатическому механизму [34,61].

описать следующим набором реакций (рис.4).



Поскольку величина адсорбции определяется прочностью связи хромат-анионов с протонированной поверхностью носителя, в качестве меры силы взаимодействия оксианионов металлов с положительно заряженной поверхностью минеральной подложки может быть использована константа равновесия реакции протонирования металлических оксианионов [62]:



Как видно из значений констант равновесия приведенных выше уравнений, молибдат-ион должен образовывать значительно более прочную связь с гидроксильными группами носителя, чем хромат-ион, что и наблюдается в действительности. Адсорбированные хромат-ионы легко и практически полностью удаляются при промывке импрегнированного алюмохромового катализатора 0,05 М раствором бифталата калия, тогда как после аналогичной промывки пропитанных алюмомолибденовых образцов на их поверхности еще остается значительное количество адсорбированного молибдена. Это означает, что если при адсорбции молибдат-ионов участвуют, по крайней мере, два типа основных гидроксильных групп оксида алюминия (связывающих молибдат-анионы слабыми и прочными связями), то в случае адсорбции хромат-ионов имеет место преимущественно слабая адсорбция. Данные EXAFS

показывают, что различие между прочно и слабо связанными молибдат-анионами заключается не в структуре адсорбированных соединений (спектры обоих типов соединений практически идентичны), а в природе центров, на которых они адсорбированы [62].

Хотя электростатическая модель достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными (особенно при низких значениях pH пропитывающих растворов), она не объясняет относительно высокий уровень адсорбции хрома из основных растворов (0,3-0,5 вес.% Cr при pH = 10) [34,61,62]. Адсорбцию такого количества хрома из основных растворов нельзя объяснить простым окклюждением частиц оксида хрома в порах носителя, поскольку расчеты показывают, что количество окклюдируемого хрома не может превышать 0,22 вес.%. Это означает, что адсорбция оксианионов хрома из водных растворов может происходить и по альтернативному механизму. В частности, в основной среде может иметь место небольшой захват OH⁻-ионов хромат-анионами, либо может происходить взаимодействие хромат-ионов с нейтральными гидроксилами.

Более сложный, чем чисто электростатический характер адсорбции оксианионов хрома на поверхности оксида алюминия подтверждается тем фактом, что величина адсорбции Cr не зависит от ионной силы пропитывающего раствора, но при этом большая часть адсорбированных хромат-анионов удаляется с поверхности носителя при последующей промывке катализаторов. В связи с этим предполагается [61,62], что в процессе взаи-

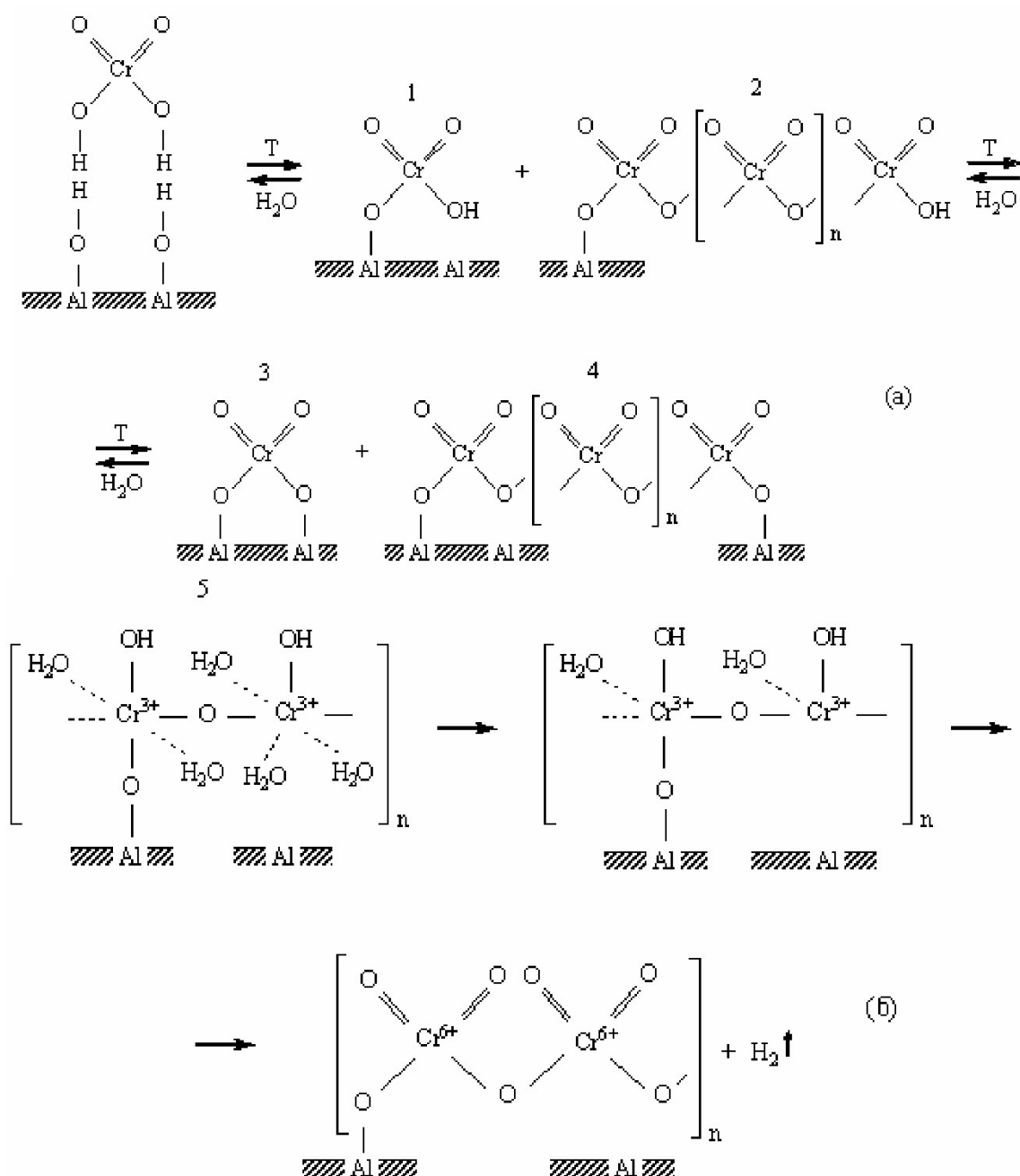


Рис. 5. Формирование хроматных структур на поверхности алюмохромовых катализаторов при нанесении на γ -оксид алюминия ионов Cr (VI) (из водных растворов CrO_3) (а) и аквагидрохсокомплексов ионов Cr (III) (из водных растворов нитрата хрома) (б) [69,70].

модействия ионов Cr с поверхностью Al_2O_3 могут протекать реакции нейтрализации или конденсации (т.е. кислотно-основные реакции).

Результаты спектральных исследований подтверждают рассмотренные выше механизмы взаимодействия хромат-ионов с гидроксильными группами оксида алюминия. Методом ИК-спектроскопии установлено [64], что с увеличением содержания хрома в $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах исходный гидратный покров оксида алюминия изменяется в направлении от более основных OH-групп (полосы поглощения при более высоких значениях волновых чисел) к более кислотным

(полосы поглощения при более низких значениях волновых чисел), т.е. происходит постепенное замещение гидроксильных групп хроматными структурами. Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается и при пропитке оксида алюминия соединениями молибдена и ванадия в ходе приготовления соответственно $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов [1,7]. Уровень монослойного покрытия поверхности алюмооксидного носителя хромовым компонентом обычно достигается при ~ 12 -13 вес.% CrO_3 ; при более высоких содержаниях хрома, наряду с поверхностными оксиднохромовыми структурами, на поверхности оксида алю-

миния обнаруживаются частицы кристаллического Cr_2O_3 [64,65]. Спектры CO_2 , адсорбированного на поверхности $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов (CO_2 хемосорбируется только на «свободных», не покрытых оксидом нанесенного металла участках алюмооксидного носителя), свидетельствуют о том, что при низких содержаниях хрома образуются различные поверхностные карбонатные структуры: бикарбонат-ионы, «свободные» карбонат-ионы, «мостиковые» карбонаты, «монодентатные» и «бидентатные» карбонаты. По мере увеличения количества нанесенного хрома большинство этих карбонатных структур постепенно исчезает. Однако бикарбонаты и «свободные» карбонаты все-таки сохраняются и при содержаниях оксида хрома, соответствующих уровню монослойного покрытия поверхности оксида алюминия. Это означает, что даже при полном монослойном покрытии поверхности алюмооксидного носителя часть его поверхностных гидроксидов (как правило, не более 3%) с хромом не взаимодействует [64].

Термообработка минеральных носителей, импрегнированных хромат-ионами, при $T > 300^\circ\text{C}$ приводит к постепенному закреплению этих ионов на поверхности подложки по схеме, приведенной на рис. 5, а [69,70].

При увеличении концентрации пропитывающих растворов, а также в ходе процессов высушивания и прокаливания образцов, сопровождающихся удалением поверхностной воды и ОН-групп, равновесие представленной на рис. 5, а, реакции смещается в сторону образования поверхностных монохроматов (структуры 1 и 3) и полихроматов (структуры 2 и 4). Образующиеся в результате этих превращений мостиковые металл-кислородные связи не отличаются значительной химической прочностью. Так, вследствие высокой гидролиземости связей Cr-O-Cr и Al-O-Cr , поверхностные хроматы могут быть практически полностью вымыты при обработке большими количествами воды [70].

Совершенно иные процессы протекают при синтезе алюмохромовой системы пропиткой растворами нитрата и других солей трехвалентного хрома (рис. 5, б). Константа кислотно-основного гидролиза аквакомплекса иона $\text{Cr}(\text{III})$ равна 3,8. Поэтому уже в нейтральных средах он частично гидролизован до смешанных аквагидрохсокомплексов состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x] \cdot (\text{NO}_3)_{3-x}$. Вследствие оляции гидрохсокомплексы образуют полядерные соединения по реакции $\text{Me-OH} + \text{HO-Me} \rightarrow \text{Me-O-Me} + \text{H}_2\text{O}$. Данные процессы углубляются при контакте с поверхностью, обладающей основными свойствами [70]. В результате этого на поверхности оксида алюминия образуются, как правило, смешанные полядерные аквагидрохсокомплексы ионов $\text{Cr}(\text{III})$, но не изолированные гексааквакомплексы. При термообработке в интервале $130\text{--}150^\circ\text{C}$ происходит термическое закрепление аквакомплексов хрома с образованием

прочных связей Al-O-Cr (см. рис. 5, б, структура 5) и выделением молекул азотной кислоты. Дальнейшее увеличение температуры приводит к удалению молекул воды из координационной сферы иона $\text{Cr}(\text{III})$. При этом образуются координационно-ненасыщенные ионы $\text{Cr}(\text{III})$, лигандами координационной сферы которых служат фрагменты кристаллической решетки и гидроксильные группы. Последующее повышение температуры прокаливания приводит к расщеплению гидроксильных групп и других кислородсодержащих лигандов с выделением молекулярного водорода и окислением ионов $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{V})$ и $\text{Cr}(\text{VI})$, несмотря на то, что, согласно классическим представлениям, ионы $\text{Cr}(\text{VI})$ при повышенных температурах должны, напротив, легко восстанавливаться водородом до ионов $\text{Cr}(\text{III})$ (рис. 5, б). Причем описанный выше процесс подтвержден экспериментально на масс-спектрометрической установке с применением тщательного вакуумирования исследуемой системы, когда окисление $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{VI})$ за счет кислорода воздуха было исключено [70,71]. Такой необычный процесс окисления ионов $\text{Cr}(\text{III})$ был предложен ранее в [71] и назван окислением по механизму валентной индукции.

Молекулярная структура нанесенных оксиднохромовых соединений в импрегнированных катализаторах. Молекулярная структура нанесенных оксиднохромовых соединений, полученных методом пропитки, зависит не только от рН пропитывающего раствора, но также от концентрации CrO_3 и содержания воды в синтезированных катализаторах [31,63]. Как следует из КР-спектров алюмохромовых катализаторов (1,5–30 вес.% Cr), полученных авторами работ [31,63], оксид хрома присутствует в виде монослоя в образце с 1 вес.% Cr , в виде дихромата – в образцах с 5–15 вес.% Cr , в виде трихромата – в образце с 20 вес.% Cr и в виде смеси трихромата и кристаллического CrO_3 – в образце с 30 вес.% Cr . При высушивании образцов в условиях окружающей среды нанесенный оксид хрома (VI) в полученных катализаторах содержит влагу. В частности, сушка импрегнированных алюмохромовых композиций в течение 0,5 ч при 298 К на воздухе и затем в течение ночи при 298 К под вакуумом (10^2 Па) не приводит к удалению с их поверхности всех молекул воды, в результате чего нанесенный оксид хрома (VI) в них после этой процедуры все еще окружен молекулами H_2O , как и в растворе CrO_3 . Отметим, что по данным [63], структура хромоксидных соединений на поверхности образца с 1 вес.% Cr не зависит от природы хромового прекурсора: синтез катализатора того же состава из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ дал аналогичный результат, что согласуется с результатами Воробьева и др. [70,71]. При этом хроматные структуры в образце 1 вес.% $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ остаются стабильными даже при нагревании на воздухе при $T = 823$ К [63].

Согласно результатам Вуурмана и Уочса [66], при обычных условиях окружающей среды хром на поверхности 0,5-5% CrO₃/Al₂O₃-катализаторов находится в виде гидратированных мономеров (CrO₄²⁻) и димеров (Cr₂O₇²⁻), причем их соотношение зависит от степени поверхностного покрытия носителя оксидом хрома. После дегидратации в КР-спектрах алюмохромовых образцов, записанных в режиме *in situ*, проявляются полосы при 1005, ~ 935 (плечо), 880, ~ 760 (плечо), ~ 600, 400 и ~ 300 см⁻¹. Интенсивности этих полос не меняются с увеличением степени поверхностного покрытия, что свидетельствует о том, что они принадлежат одному и тому же типу поверхностных оксиднохромовых структур. Полное отсутствие КР-полос при 550 см⁻¹ (характеризующих кристаллический Cr₂O₃) или при 975 и 495 см⁻¹ (характеризующих кристаллический CrO₃) показывает, что при концентрациях CrO₃ до 5 вес.% оксид хрома в алюмохромовых катализаторах присутствует в виде двухмерного поверхностного слоя. Причем в оксиднохромовых соединениях реализуется предпочтительно тетраэдрическая координация ионов Cr⁶⁺. Такая координация имеется как у мономеров (CrO₄²⁻), так и у димеров (Cr₂O₇²⁻), тримеров (Cr₃O₁₀²⁻) и тетрамеров (Cr₄O₁₃²⁻) хроматов, как в водных растворах, так и на поверхности алюмооксидного носителя. Хромат-ион в водных растворах имеет симметрию правильного тетраэдра (*T_d*), но на поверхности твердого носителя его симметрия обычно понижается до *C_s*. Сравнение КР-спектров дегидратированных CrO₃/Al₂O₃-катализаторов с эталонными оксиднохромовыми соединениями известного состава позволяет сделать вывод, что в дегидратированном состоянии поверхностные оксиднохромовые структуры имеют полимерный характер. Наличие очень интенсивной полосы при 880 и плеча при ~ 760 см⁻¹ свидетельствует о том, что в дегидратированных CrO₃/Al₂O₃-катализаторах присутствуют мостиковые Cr-O-Cr-связи, которые находятся в составе достаточно длинных хромоксидных цепочек. Спектральные исследования показывают, что прямой корреляции между структурой гидратированных и дегидратированных оксиднохромовых комплексов в алюмохромовых образцах не наблюдается. Возможно, характер поверхностных оксиднохромовых структур в дегидратированном состоянии лучше коррелирует с характером гидроксильного покрова алюмооксидного носителя, который формируется на его поверхности при аналогичных условиях термообработки [66]. Анализ отношений интенсивностей полос Cr 2p_{3/2}/Al 2p в РФЭ-спектрах высушенных (120°C, в течение ночи) и прокаленных (500°C, 16 ч) алюмохромовых катализаторов показывает [61], что оксиднохромовая фаза в них имеет высокую дисперсность или представлена поверхностными соединениями. При этом согласно данным спектроскопии ионного рассеяния, она покрывает лишь небольшую

часть поверхности оксида алюминия (до 26%), что согласуется с результатами теоретических расчетов [61].

Степень полимеризации хроматов на поверхности минеральных носителей зависит от характера их взаимодействия: чем меньше прочность связи хромат-ионов с поверхностью подложки, тем выше степень их полимеризации. Количественная оценка соотношения концентраций ионов [CrO₄²⁻]/[Cr₂O₇²⁻] на поверхности нанесенных оксиднохромовых катализаторов с помощью спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях показывает [68], что эта величина составляет ∞, 2,18 и 0,56 для образцов, содержащих 0,2 вес.% Cr и нанесенных на Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ и SiO₂, соответственно, т.е. снижается по мере ослабления прочности связи хромосодержащих комплексов с носителем.

Таким образом, анализируя приведенные выше литературные данные, можно сделать вывод, что при относительно низких концентрациях хрома и невысоких температурах прокаливания нанесенные на минеральные носители оксиднохромовые композиции могут рассматриваться как аналоги нанесенных оксидномолибденовых и оксиднованадиевых катализаторов монослойного типа.

В процессе пропитки минеральных носителей хроматными растворами происходит взаимодействие хромат-анионов с поверхностными гидроксильными группами подложек, причем в первую очередь идет взаимодействие с наиболее основными ОН-группами, а по мере увеличения степени покрытия поверхности носителя хроматными комплексами, с хромат-анионами начинают реагировать менее основные гидроксилы.

Процессы адсорбции хромат-ионов на поверхности минеральных носителей (особенно из подкисленных растворов) в большинстве случаев могут быть описаны в рамках электростатической модели, согласно которой основными факторами, влияющими на адсорбцию, считаются заряд иона, значение pH пропитываемого раствора (IEP) и величина изоэлектрической точки носителя. Однако из основных растворов адсорбция хромат-ионов может происходить также и по альтернативным механизмам. При низких концентрациях хрома в нанесенных хромосодержащих композициях преобладают монохроматные структуры (CrO₄²⁻), но с ростом содержания хрома их доля снижается, а доля димеров (Cr₂O₇²⁻), тримеров (Cr₃O₁₀²⁻) и тетрамеров (Cr₄O₁₃²⁻) возрастает. Причем во всех поверхностных оксиднохромовых соединениях реализуется предпочтительно тетраэдрическая координация ионов Cr⁶⁺. При концентрациях хрома выше уровня монослойного покрытия хром агрегируется на поверхности носителя в виде отдельной фазы; при низких температурах прокаливания (*T* < 400°C) она представляет собой кристаллы CrO₃, а при более высоких температурах – преимущественно α-Cr₂O₃, но не высший оксид

Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 4. С.59-70.

17. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 17. Влияние щелочных промоторов на активность нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 4. С.71-81.

18. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия. 1973. 296 с.

19. Тюрчев И.Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. – Киев: Наукова Думка. 1973. 271 с.

20. Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 81 с.

21. Стерлигов О.Д., Олферьева Т.Г., Кононов Н.Ф. Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.

22. Любарский Г.Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.

23. Скарченко В.К. Каталитическое дегидрирование углеводородов // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.

24. Исагулянц Г.В., Розенгарт М.И., Дубинский Ю.Г. Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов. – М.: Наука. 1983. 160 с.

25. Carrà S., Forni L. Catalytic Dehydrogenation of C₄ Hydrocarbons over Chromia-Alumina // Catal. Rev. Sci. Eng. 1972. V. 5. N 1. P. 159-198.

26. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы.-М.: Мир. 1973. 385с.

27. Poole C.P., McIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.

28. Van Reijen L.L., Cossee P. Electron Spin Resonance of Rearrangements in the Coordination of Cr⁵⁺ and V⁴⁺ Complexes due to Chemisorption // Disc. Faraday Soc. 1966. NN 41-42. P. 277-289.

29. 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.

30. 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.

31. 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.

32. Gorriz 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.

33. 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.

34. Wang L., Hall W.K. The Preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems // J. Catal. 1982. V. 77, N 1. P. 232-241.

35. Стерлигов О.Д., Пономарева С.А., Медведев В.Н. О кислотности восстановленных алюмохромовых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 1330-1332.

36. 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.

37. Hakuli A., Kytökiivi 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.

38. 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.

39. Chen H.-C., Gillies G.C., Anderson R.B. Impregnating Chromium and Copper in Alumina // J. Catal. 1980. V. 62. N 2. P. 367-373.

40. Rode T.B. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 179 с.

41. Неорганические соединения хрома: Справочник / Сост.: В.А. Рябин, М.В. Куреева, Н.А. Берг, Т.Н. Житкова, И.А. Леонтьева, Л.Н. Калитина, Т.А. Устьянцева – Л.: Химия, 1981. 208 с.

42. Zaki M.I., Fahim R.B. Thermal Desorption and Creation of Reactive Solid Surfaces. III. Analysis of Chromia Precursors // J. Therm. Anal. 1986. V. 31. N 4. P. 825-834.

43. Khilla A.K., Hanafi Z.M., Mohamed A.K. Physico-Chemical Properties of Chromium Trioxide and Its Suboxides // Thermochim. Acta. 1982. V. 39. N 2. P. 139-147.

44. Hill W., Öhlmann G. Thermal Decomposition of Chromium (VI)-Oxide Supported on Silica // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. N 2. P. 289-294.

45. Benkovski A., Caraman A., Fătu D., Pop E., Segal E., Serban Gh. Étude cinétique de la décomposition

thermique de l'anhydride chromique déposé sur alumina // J. Therm. Anal. 1973. V. 5. P. 429-444.

46. Park I.-H. Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal Oxyacids. III. Thermogravimetric Analysis of Ammonium Chromate // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1972. V. 45. N 9. P. 2749-2752.

47. Park I.-H. Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal Oxyacids. IV. Determination of Constituents of Gases Evolved in Decomposition of Ammonium Chromate // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 9. P. 2753-2756.

48. Rajam S., Galwey A.K. Thermal Decomposition of Ammonium Chromate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1982. V. 78. N 8. P. 2553-2561.

49. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.

50. Simpson J., Taylor D., Anderson D.M.W. Kinetics, Mechanism, and Chemistry of the Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Chem. Soc. 1958. N 6. P. 2378-2387.

51. Glemser O., Hauschild U., Trüpel F. Über Chromoxyde zwischen Cr₂O₃ und CrO₃ // Z. anorg. allg. Chem. 1954. Bd. 277. NN 3-4. S. 113-126.

52. De Waal D., Heyns A.M. A Reinvestigation of the Thermal Decomposition Products of (NH₄)₂CrO₄ and (NH₄)₂Cr₂O₇ // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 187. N 1. P. 171-180.

53. Mahieu B., Apers D.J., Capron P.C. Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. N 9. P. 2857-2866.

54. Galwey A.K., Pöppel L., Rajam S. A Melt Mechanism for the Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1983. V. 79. N 9. P. 2143-2151.

55. Akcamur Y., Constable F.H. The Thermal Decomposition of Ammonium Bichromate // Istanbul Univ. fen fak. mecm. Rev. fac. sci. Univ. Istanbul. 1971. V. C36. N 1-4. P. 146-154.

56. Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Котлярова Е.С. Исследование состава и структуры продуктов температурно-программированного разложения бихромата аммония на воздухе // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2003. № 1. С. 64-72.

57. Li L., Yan Z.F., Lu G.Q., Zhu Z.H. Synthesis and Structure Characterization of Chromium Oxide Prepared by Solid Thermal Decomposition Reaction // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 1. P. 178-183.

58. Сирина А.М., Калинин И.И., Пуртов А.И. Термическое разложение гидратов нитратов кобальта, цинка, меди и хрома // Ж. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 9. С. 2430-2433.

59. ICDD, PDF-2. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia, 1997.

60. 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.

61. Scierka S.J., Houalla M., Proctor A., Hercules D.M. Dispersion and Coverage of Cr/Al₂O₃ Catalysts // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 5. P. 1537-1542.

62. Mulkahy F.M., Fay M.J., Proktor A., Houalla M., Hercules D.M. The Adsorption of Metal Oxyanions on Alumina // J. Catal. 1990. V. 124. N 1. P. 231-240.

63. Vuurman M.A., Stufkens D.J., Oskam A. Raman Spectra of Chromium Oxide Species in CrO₃/Al₂O₃ Catalysts // J. Mol. Catal. 1990. V. 60. N 1. P. 83-98.

64. 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.

65. 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.

66. Vuurman M.A., Wachs I.E. In Situ Raman Spectroscopy of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5008-5016.

67. 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.

68. 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.

69. Weckhuysen B.M., Schoofs B., Schoonheydt R.A. Mobility of Chromium in Inorganic Oxides. Spectroscopic Fingerprinting of Oxidation States and Coordination Environments // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. N 11. P. 2117-2120.

70. Воробьев В.И., Мелкумян Ф.Ш., Разигов К.Х. Влияние способа приготовления на структуру поверхностных центров с ионами хрома на окиси алюминия // Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2484-2490.

71. Разигов К.Х., Воробьев В.Н. Природа валентной индукции и проблема превращения молекул в координационной сфере поверхностных центров с ионами переходных металлов // Материалы V советско-японского семинара по катализу. – Ташкент: ФАН, 1979. – С. 71-80.

□ 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