

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

16. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ C₄-УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭТИЛБЕНЗОЛА НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В предыдущих сообщениях [1,2] были описаны каталитические свойства нанесенных оксиднованадиевых композиций в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов и окислительного дегидрирования этана и пропана. Настоящая статья является продолжением этих обзоров, и в ней рассматриваются каталитические свойства нанесенных оксиднованадиевых систем в реакциях окислительного дегидрирования C₄-углеводородов и этилбензола.

Окислительное дегидрирование *n*-бутана на нанесенных ванадийсодержащих катализаторах. Каталитические свойства, проявляемые нанесенными оксиднованадиевыми катализаторами при окислительном дегидрировании *n*-бутана, являются результатом сложного взаимодействия целого ряда факторов. В частности, селективность

этих катализаторов по продуктам окислительного дегидрирования (олефины, CO_x, кислородсодержащие органические соединения) в значительной степени определяется кислотно-основным характером поверхности катализатора [3].

Кроме того, прямое влияние на селективность по C₄-олефинам может оказывать степень агрегирования атомов V на поверхности контакта, поскольку размеры V-O-V групп при определенных степенях агрегации могут совпадать с расстояниями между терминальными атомами C в алканах. С другой стороны, селективность по C₄-олефинам может также существенно зависеть и от восстанавливаемости атомов V, поскольку избирательность по олефинам напрямую связана со скоростью окислительно-восстановительных процессов на поверхности катализатора, в которых соединения ванадия принимают самое активное участие. Так, в случае *n*-бутана более высокая температура реакции способствует ускорению окислительно-восстановительных процессов на

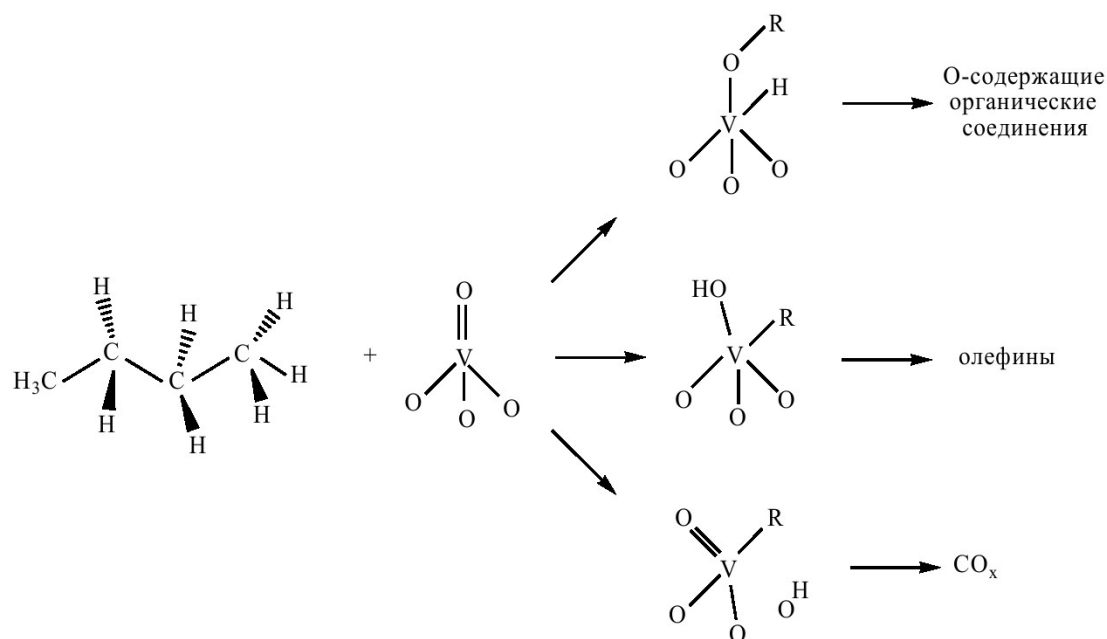


Рис. 1. Предполагаемый механизм активации *n*-бутана на изолированных тетраэдрах VO₄ в реакциях селективного окисления C₄H₁₀ [5].

поверхности катализатора, что приводит к заметно большей селективности по продуктам окислительного дегидрирования, особенно на V-Mg-O-образце, чья восстанавливаемость ниже, чем восстанавливаемость $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора [3]. Как и в случае окислительного дегидрирования этана, при окислительном дегидрировании *n*-бутана общая активность $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов растет с увеличением концентрации ванадия, а селективность по олефинам проходит через максимум при 3-4 вес.% V; при этом селективность по бутенам в реакции окислительного дегидрирования бутана заметно ниже, чем селективность по этилену в реакции окислительного дегидрирования этана [4].

В отличие от окислительного дегидрирования пропана, где при постоянной степени превращения пропана селективность нанесенного оксидованадиевого катализатора не зависит от концентрации V в интервале его содержаний, соответствующих степеням покрытий от 0,28 до 0,65 монослоя V_2O_5 , в случае окислительного дегидрирования *n*-бутана селективность по бутенам при одинаковом уровне конверсии (7-8%) определенно зависит от содержания V, постепенно снижаясь с уменьшением его концентрации на поверхности образца [3]. На рис. 1 показан предполагаемый механизм активации *n*-бутана на изолированных тетраэдрах VO_4 в реакциях селективного окисления C_4H_{10} [5]. Согласно этому механизму, отрыв первого атома водорода происходит на вторичном атоме углерода. Однако, в зависимости от типа используемого катализатора, такой отрыв может приводить к образованию трех различных интермедиатов (рис. 1), которые после отщепления второго атома водорода превращаются в олефины, О-

содержащие продукты парциального окисления и оксиды углерода.

В данном механизме наиболее существенными факторами, определяющими конечное распределение продуктов реакции, являются характер двойной связи V=O и прочность мостиковых связей ванадия с минеральным носителем (V-O-Me). В ходе окислительного дегидрирования *n*-бутана (рис. 2) отрыв второго атома водорода, определяющий соотношение 1-бутен/2-бутены, может происходить как от первичного, так и от вторичного атомов углерода. А поскольку последовательные реакции отщепления водорода могут протекать через аллильные интермедиаты, нанесенные оксидованадиевые катализаторы ведут себя аналогичным образом как при окислительном дегидрировании 1-бутена, так и при окислительном дегидрировании *n*-бутана [5].

На каталитические свойства нанесенных ванадийсодержащих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутана оказывает влияние также и метод приготовления контактов. В работе [6] исследована активность ванадийсодержащих образцов, синтезированных как методом пропитки, так и закреплением металлоорганического комплекса. Для процедуры закрепления комплекса были использованы растворы триизопророксида ванадила в диоксане с различными концентрациями ванадия и два носителя: SiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Процесс адсорбции закрепленного комплекса изучался в обоих случаях по изотермам. На оксиде кремния получена изотерма с двумя четкими плато, тогда как адсорбция ванадийсодержащего комплекса на $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -носителе подчинялась закону Лэнгмюра с достижением точки насыщения при $\sim 7\%$ адсорбированного

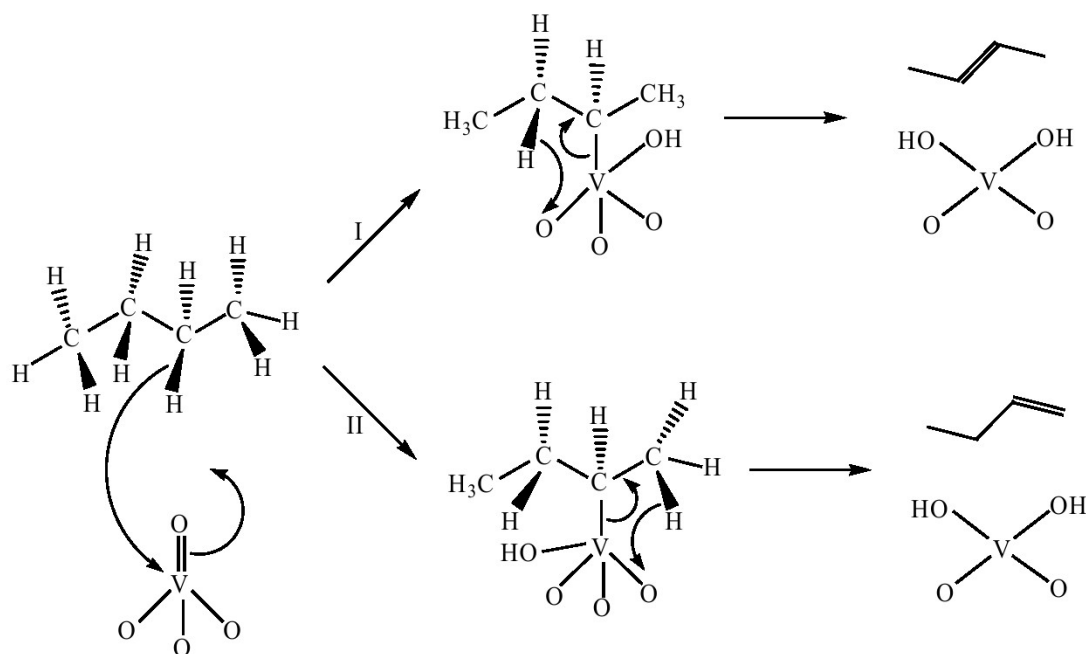
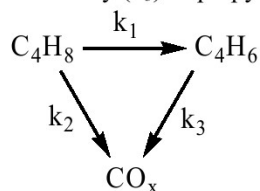


Рис. 2. Механизм окислительного дегидрирования *n*-бутана на изолированных тетраэдрах VO_4 [5].

V_2O_5 . При более высоких концентрациях ванадила в растворе, по-видимому, происходит мультислойная адсорбция ванадиевых комплексов на поверхности носителя, а образующиеся после прокаливания этих образцов оксидованадиевые соединения значительно менее диспергированы. Диспергированные ванадиевые катализаторы оказались более активными и селективными в реакции окислительного дегидрирования C_4H_{10} , причем оптимальные условия для их приготовления можно выбрать по изотермам адсорбции ванадиевых комплексов [6].

Поведение металлоксидных катализаторов в процессе селективного окисления углеводородов можно контролировать путем использования носителей с нанометровым размером кристаллитов. В работе [7] изучено каталитическое поведение ванадия, нанесенного на нанокристаллический MgO , при окислительном дегидрировании бутана, которое затем было сопоставлено с поведением ванадия, нанесенного на MgO , приготовленного обычным методом. Обнаружено, что нанокристаллы способствуют большей селективности по бутенам при весовых содержаниях 5, 15 и 25%, давая меньше CO , этилена и пропилена. Исследование катализаторов с помощью методов адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, РФА, КР- и БТСРСП-спектроскопии показало, что структура их поверхности, по-видимому, аналогична для обеих серий образцов, представляя собой фазу ортованадата магния, нанесенного на фазу MgO . Предполагается [7], что наблюдаемые различия в каталитическом поведении исследуемых ванадиймагниевого образцов обусловлены различиями в химической природе носителя (особенно кислотно-основными характеристиками последнего), хотя определенную роль могут играть также и размеры доменов $Mg_3(VO_4)_2$.

Окислительное дегидрирование бутенов на нанесенных ванадийсодержащих катализаторах. Считается [8], что окислительное дегидрирование бутенов, как и других алифатических углеводородов (этана, пропана), протекает по последовательно-параллельной схеме с образованием продуктов либо парциального окисления (k_1), либо – глубокого окисления по параллельному (k_2) или последовательному (k_3) маршрутам:



При окислительном дегидрировании *n*-бутенов в бутадиев в импульсном режиме активность алюмованадиевых катализаторов на первых импульсах углеводородов сравнительно мала и не зависит от содержания оксида ванадия в образце, а затем растет и становится постоянной к 20-му импульсу [9]. Уровень стационарной активности в

окислительном дегидрировании сильно зависит от концентрации оксида ванадия. При концентрации $V_2O_5 \sim 1$ вес.% наблюдается узкий максимум каталитической активности. Образцы, содержащие 1% окиси ванадия, после восстановления в ходе реакции дают сигнал ЭПР, по параметрам соответствующий сигналу иона ванадила; этот сигнал обладает сверхтонкой структурой, и при 1% V_2O_5 его интенсивность максимальна. С увеличением числа импульсов интенсивность спектров ЭПР растет, что свидетельствует об усилении восстановления катализатора. Поскольку полученная Нургалиевой и др. [8] зависимость для каталитической активности в исследуемом процессе коррелирует с интенсивностью сигнала ванадила, было сделано предположение о том, что структура, приводящая к стабилизации таких парных центров, является оптимальной для реакции окислительного дегидрирования. С увеличением концентрации V_2O_5 ионы ванадия, вероятно, образуют на поверхности кластеры, содержащие несколько ионов ванадия (2 или более) либо несколько парных центров. Структура этих кластеров не соответствует тем переходным комплексам, которые способствуют образованию продуктов мягкого окисления. С увеличением содержания оксида ванадия (V) в алюмованадиевых образцах выше 1 вес.% выход бутадиев резко падает, а количество образующегося CO_2 и кокса на катализаторах растет. Активность алюмованадиевого катализатора в реакции глубокого окисления заметно снижается на протяжении первых 10 импульсов. Возможно, это является следствием расходования в начальный момент слабо связанного с поверхностью кислорода, а также из-за сильной адсорбции бутилена и продуктов реакции на свежей поверхности катализатора. Данные РФА указывают на образование следов кристаллической фазы V_2O_5 , уже начиная с 5 вес.% V_2O_5 . Авторы [9] полагают, что увеличение содержания ванадия на поверхности исследуемых катализаторов приводит к росту количества хемосорбированного кислорода, что, с одной стороны, облегчает протекание процессов глубокого окисления (CO_2), а с другой – увеличивает количество прочно адсорбированных промежуточных продуктов окисления бутиленов, приводящих к образованию коксовых отложений.

При окислительном дегидрировании *n*-бутенов, наряду с образованием бутадиев и CO_x , одновременно также протекают реакции *транс/цис*-изомеризации бутенов [9,10]. Согласно данным Спиридоновой и др. [10], общая конверсия C_4H_8 не связана напрямую с изомеризирующей способностью алюмованадиевого катализатора. Такой же вывод можно сделать и в отношении реакции дегидрирования бутенов: активность катализаторов, за исключением образцов, содержащих 0 и 0,5% V_2O_5 , в реакции дегидрирования возрастает при переходе от первого импульса к стационару. Как общая конверсия, так и дегидрирование буте-

нов уменьшаются в импульсах без кислорода, в то время как изомеризация практически не изменяется. Сравнение каталитических свойств алюмованадиевых катализаторов с данными по адсорбции пиридина позволяет предположить, что в изомеризации бутиленов, по-видимому, существенно не сила льюисовских кислых центров, а их структура. Общая концентрация кислых центров плавно уменьшается с ростом концентрации ионов ванадия; также уменьшается и прочность адсорбции пиридина, однако изомеризирующая способность проходит через минимум в области 1 вес.% V_2O_5 . Уменьшение активности катализатора по мере его работы, вероятно, связано с накоплением на поверхности прочно адсорбированных соединений, блокирующих центры изомеризации. Авторы [10] полагают, что прочная адсорбция бутенов происходит на сильных льюисовских центрах, которые в то же время являются наиболее активными в изомеризации на катализаторах, содержащих малые количества V_2O_5 . Ионы ванадия уменьшают силу льюисовских центров и тем самым степень зауглероживания поверхности; это приводит к увеличению изомеризирующей способности катализаторов в стационарном состоянии. По-видимому, на поверхности работающих катализаторов с ростом концентрации V_2O_5 возрастает число неотравляющихся центров, ведущих α -транс-превращение. Поскольку отношение *транс-цис* растет параллельно с концентрацией V_2O_5 , можно предположить, что именно ионы ванадия легче ведут этот процесс. Отравление поверхности снижает и общую конверсию *n*-бутенов, однако сохраняется стереоспецифичность реакций, приводящих к конверсии (конверсия α -бутена меньше конверсии смеси бутенов). Обратное влияние зауглероживания поверхности наблюдается в реакции окислительного дегидрирования. Начиная с 1% V_2O_5 , выход дивинила возрастает при переходе к стационару. Очевидно, это связано с уменьшением вероятности вторичных процессов, которыми могут быть прочная адсорбция дивинила на сильных льюисовских центрах, приводящая к окислению, или полимеризация. Природа прочно адсорбированных соединений различна на Al_2O_3 и ванадийсодержащих образцах. На Al_2O_3 образуются коксоподобные соединения, дающие в ЭПР сигнал, и именно эти соединения ответственны за каталитическую активность Al_2O_3 в стационаре. Ионы ванадия предотвращают образование кокса (сигнала ЭПР нет), и блокировка центров происходит за счет более окисленных соединений (в ИК-спектрах наблюдаются полосы карбонатно-карбоксилатных структур и отсутствуют полосы $C=C$) [10].

При осуществлении окислительного дегидрирования бутенов ($C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$) на ванадиймагниевого системах активность изолированных форм ванадия невелика, поскольку дегидрирующая активность катализаторов растет по мере образова-

ния оксидованадиевых ассоциатов в области концентраций от 0,5 до 2,5 монослоя V_2O_5 [8]. Наоборот, активность в глубоком окислении бутенов ($C_4H_8 \rightarrow CO_x$) максимальна для образцов, где преобладают изолированные формы ванадия (до 0,5 монослоя V_2O_5), и эта активность снижается по мере образования ассоциатов. Напротив, активность катализаторов в реакции окисления бутана до оксидов углерода ($C_4H_{10} \rightarrow CO_x$) низка для образцов, где ванадий находится преимущественно в виде изолированных форм, затем возрастает параллельно с ростом активности катализаторов в реакции парциального окисления бутенов, и, наконец, снижается по мере образования ассоциатов и последующего появления фазы ортованадата магния. Изменение величины k_3 ($C_4H_6 \rightarrow CO_x$) менее значительно, чем k_1 ($C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$) или k_2 ($C_4H_8 \rightarrow CO_x$) [8]. Анализ зависимости активности в парциальном и глубоком окислении от состояния ванадия позволил сделать вывод, что в парциальном окислении наиболее активны ассоциированные формы ванадия, а в глубоком – изолированные. Поскольку активность образцов с малым содержанием ванадия определяется в основном активностью изолированных октаэдрических форм, можно заключить, что эта форма ванадия ведет преимущественно реакцию глубокого окисления. Такой вывод подтверждается экспериментами по влиянию добавок сульфатов на каталитическую активность низкопроцентных ванадиймагниевого образцов. При малых содержаниях ванадия в ванадиймагневых катализаторах преобладающей формой являются изолированные комплексы ванадия. Введение сульфатов в эти образцы приводит к увеличению доли ассоциированных октаэдрических форм, и это значительно повышает активность катализаторов в реакции парциального окисления бутенов [8].

Сравнительное кинетическое исследование окислительного дегидрирования *n*-бутана, бутенов и бутанадиена на VMgO-катализаторе (30 вес.% V_2O_5/MgO , 480-540°C, $P_{угв}=0,037$ бар, $P_{O_2}=0,075$ бар), выполненное Лемониду [11], показало, что реакционная способность указанных углеводородов уменьшается на два порядка в ряду: 2-бутены > 1-бутен > *n*-бутан >> бутанадиен. Бутены легко превращаются в бутанадиен с селективностью ~ 64%, и лишь небольшая их часть (5%) подвергается изомеризации. На основании анализа экспериментальных данных, полученных после введения в состав исходного сырья промежуточных продуктов реакции (бутены, бутанадиен и монооксид углерода), автором [11] предложена схема реакции, включающая 10 последовательных и параллельных стадий (рис. 3), а также рассчитаны скорости для каждой стадии реакции. Найдено, что добавление в состав сырья бутенов, бутанадиена и CO не влияет на степень превращения *n*-бутана, что свидетельствует об отличии центров адсорбции *n*-бутана от центров адсорбции продуктов его

превращений. Используемый в работе ванадиймагний катализатор проявлял также высокую активность и при отсутствии кислорода в газовой фазе, что свидетельствует об участии решеточного кислорода в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутана [11].

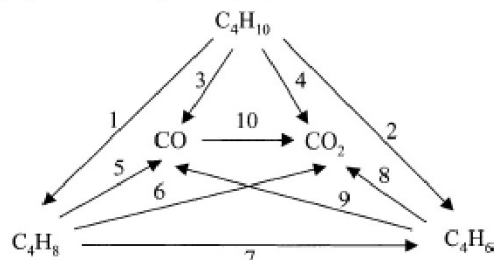


Рис. 3. Схема реакций окислительного дегидрирования *n*-бутана и *n*-бутенов [11]

Окислительное дегидрирование C_4 -углеводородов в присутствии других акцепторов водорода. Применение более мягких, по сравнению с чистым O_2 , акцепторов водорода при окислительном дегидрировании C_4 -углеводородов позволяет существенно повысить селективность данного процесса по олефинам. Так, Огоновски и Скржыньской [12,13] исследована активность V/MgO -катализатора и смешанных ванадиймагний оксидов, нанесенных на активированный уголь, SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ и ZnO , в реакции окислительного дегидрирования изобутана в изобутилен в атмосфере диоксида углерода или инертного газа. Наивысший выход изобутилена (34,8%) был получен в случае катализатора на основе активированного угля. Показано, что присутствие CO_2 в реакционной среде способствует увеличению конверсии изобутана [13]. Следует также отметить высокую эффективность ванадиймагниевого катализатора (10% V/MgO) в процессе одностадийного окислительного дегидрирования бутана в бутадие при использовании в качестве акцепторов водорода смеси кислорода и йода [14]. Введение небольших количеств молекулярного йода (0,25 об.%) в реакционную систему позволяет добиться высоких значений как конверсии бутана (~ 82%), так и селективности по бутадие (~ 64%). При избытке кислорода в сырье йод легко регенерируется и может быть использован снова в этом процессе. Наилучшими показателями обладал катализатор, содержащий фазу ортованадата магния [14].

Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на нанесенных ванадийсодержащих катализаторах. Алкилбензолы – наиболее подходящие углеводороды для процессов окислительного дегидрирования. При окислительном дегидрировании алкилбензолов получают наиболее высокие выходы целевых продуктов с селективностью до 80-90% [15,16]. Для этих целей широко применяются различные оксидные системы, в том числе нанесенные ванадийсодержащие композиции. Например, при окислительном дегидрировании этилбензола на катализаторе $Mg_3(MoO_4)_2$ -

MgO селективность по стиролу достигает 96%; при этом носитель MgO не полностью и неравномерно покрыт активной фазой ортованадата Mg , а максимальная селективность достигается при концентрации ванадия выше 10 вес.% V [17].

Новиньска и Сопа [18] исследовали взаимосвязь между кислотностью и дегидрирующей активностью алюмованадиевых катализаторов, приготовленных на основе оксида алюминия. Установлено, что, в отличие от реакции неокислительного дегидрирования циклогексена на данных катализаторах, где дегидрирующая активность изменялась параллельно с кислотностью исследуемых образцов, при окислительном дегидрировании этилбензола увеличение концентрации умеренно кислых центров приводило к снижению выхода стирола. Авторы [18] подчеркивают, что даже слабые кислые центры на поверхности V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов способны катализировать окислительное дегидрирование этилбензола, как это имеет место и на поверхности оксида алюминия. Однако есть существенная разница в поведении Al_2O_3 и алюмованадиевых образцов. На поверхности оксида алюминия важную роль играют кислотные центры умеренной силы, способствующие формированию кокса, каталитически активного при образовании стирола. В случае же алюмованадиевых катализаторов присутствие этих центров нежелательно, поскольку они ответственны за окислительные свойства катализатора, и их появление способствует усилению побочных реакций (образование ангидрида малеиновой кислоты и более высокий выход оксидов углерода по сравнению с оксидом алюминия) [18].

На серии нанесенных алюмованадиевых катализаторов (VO_x/Al_2O_3) с содержанием ванадия 0,40–3,00 ммоль/г Al_2O_3 исследовано дегидрирование этилбензола в стирол в присутствии диоксида углерода [19]. Катализаторы были охарактеризованы методами РФА, H_2 -ТПВ, ТГА, КР-спектроскопии с возбуждающим УФ-излучением и спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях. Найдено, что каталитические свойства и структура VO_x -форм на поверхности оксида алюминия в значительной степени зависят от содержания ванадия. Каталитическая активность сначала возрастает с увеличением концентрации ванадия, достигая максимума (выход стирола ~ 69,7%) при содержании ванадия 1,50 ммоль/г Al_2O_3 , а затем падает с дальнейшим повышением содержания ванадия. Такое поведение может быть вызвано изменением доли VO_x -форм на поверхности частиц носителя и наличием различной восстанавливаемости у разных типов VO_x -образований. Катализаторы с различным содержанием ванадия дезактивируются также по различным механизмам. Так, дезактивация VO_x/Al_2O_3 -образцов с содержанием ванадия < 1,50 ммоль/г Al_2O_3 может быть обусловлена, главным образом, отложением кокса, тогда как в случае дезактива-

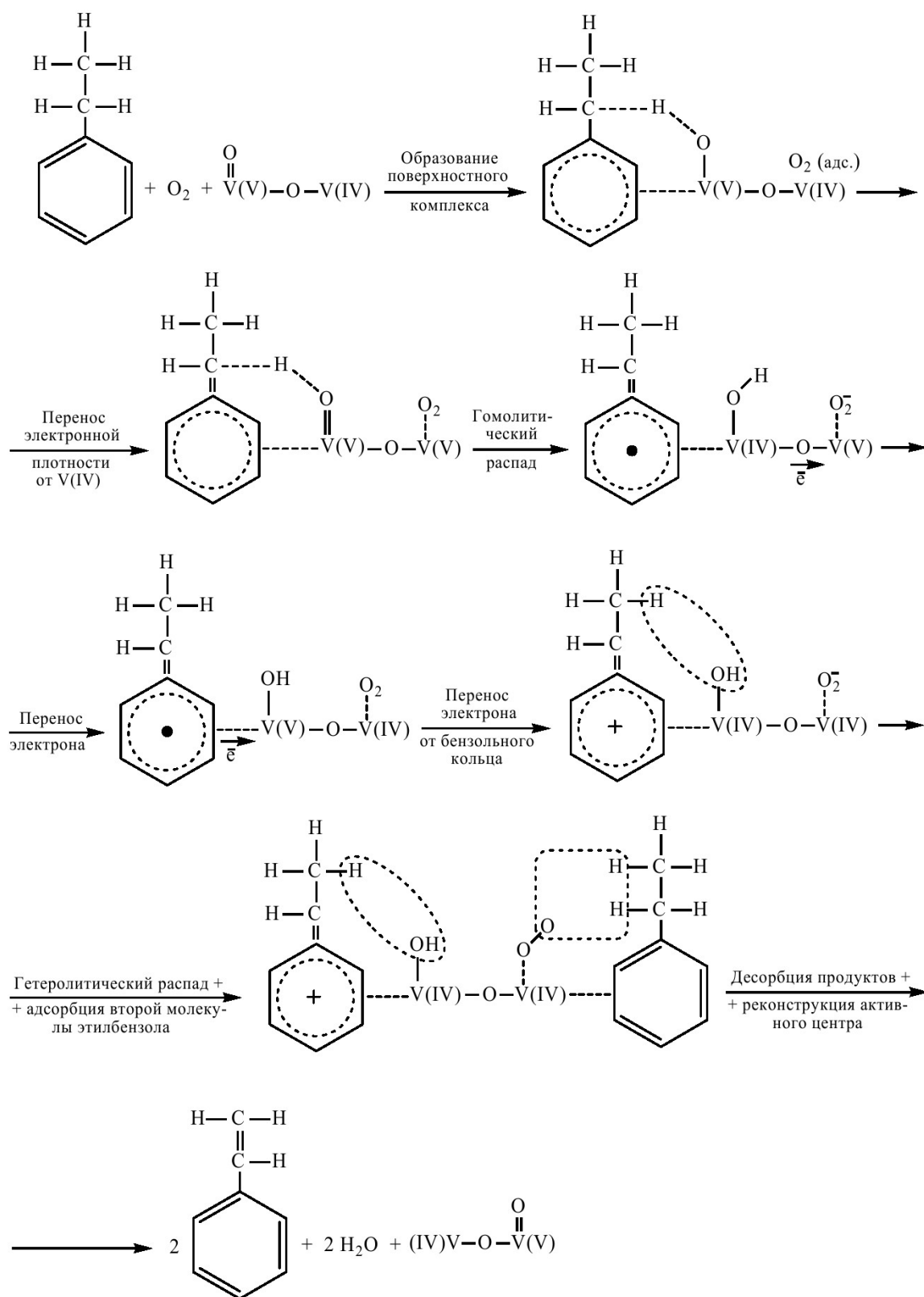


Рис. 4. Механизм окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на V_2O_5/MgO -катализаторе с образованием π -комплекса [22].

ции катализаторов с высоким содержанием ванадия основную роль играет более глубокая степень восстановления исходных ионов V^{5+} .

В связи с высокой активностью ванадиймагниевого катализатора в процессах окислительно-

го дегидрирования этилбензола в стирол, изучению поведения системы V_2O_5/MgO в данной реакции посвящено немало работ [21-27]. Ванадиймагниевого катализатора значительно превосходят по активности в этой реакции нанесенные на ок-

сид магния оксиды Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Cr, U, Ti, Te, W, P, Sb, Bi, Pb, Mn и Mo [21]. Установлено [21], что при нанесении оксида переходного металла на MgO высокоактивная каталитическая система для процесса окислительного дегидрирования этилбензола формируется только в том случае, если наносимый переходный металл: а) обладает кислотными или амфотерными свойствами (с преобладающим кислотным характером); б) способен образовывать кратную связь с кислородом ($M=O$) и в) может проявлять различные состояния окисления. Данные физико-химических исследований V_2O_5/MgO -образцов [22] указывают на то, что поверхностный слой катализатора, образованный, главным образом, тетраэдрическими VO_4 -структурами, содержит определенное количество встроенных октаэдрических центров $V(V)$, которые содержат терминальный кислород оксо-типа и связаны с другими компонентами слоя через кислородные мостики.

Эта структура напоминает структуру решетки шпинели, в которой октаэдрические полиэдры связаны по ребрам с тетраэдрической основой. Кислородные вакансии полимерного слоя ванадата образуют другую систему активных центров, состоящих из пяти-координированных ионов ванадила в плоскопирамидальном окружении. Катализаторы типа V_2O_5/MgO принадлежат к группе систем со смешанной валентностью, и их каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования связаны со структурой их активных центров, состоящих из ионов $V(V)$ и $V(IV)$. Кислородный мостик, связывающий эти ионы, обеспечивает электронный обмен между ними и выступает в качестве транзиттера (передатчика) электрона [22]. Методами РФЭС, ЭПР-спектроскопии, измерений магнитной восприимчивости и химического анализа изучены изменения степени восстановления V_2O_5/MgO -катализаторов в процессе превращения этилбензола в стирол [23,27]. Свежеприготовленные катализаторы с оптимальной активностью показали среднюю степень окисления ванадия около +4,85 и магнитный момент в пределах 1,20-1,75 магнетонов Бора. Восстановление этих образцов этилбензолом приводит к соответствующим значениям средней степени окисления +3,78 и магнитному моменту 1,74-2,05 магнетона Бора. Предполагается, что в исследуемой реакции важную роль играют двухстадийные окислительно-восстановительные процессы $V^{3+} \rightleftharpoons VO^{2+} \rightleftharpoons VO^{3+}$ и перенос электрона через мостиковые кислородные связи между атомами ванадия [23,27]. В процессе окислительного дегидрирования тесно взаимодействуют как ионы $V(V)$, так и ионы $V(IV)$. Ионы $V(III)$, образуются, скорее всего, на конечной стадии каталитического процесса в результате дефицита кислорода в реокисляющей среде. Механизм исследуемой реакции можно объяснить на основе высокодинамичной модели работающего

катализатора. Эта реакция может протекать по одному из двух механизмов, представленных на рис. 4,5 [22]. Первый механизм включает адсорбцию этилбензола с окисленным активным центром катализатора (ионами V^Y) с последующим сначала гомолитическим, а затем гетеролитическим разложением образовавшегося активированного комплекса, как это показано на рис. 4. Вторым механизмом (его схема приведена на рис. 5) предполагает образование σ -комплекса с восстановленными активными центрами катализатора (системой ионов V^{IV} и V^{III}) с последующим гетеролитическим распадом поверхностного интермедиата. В обоих механизмах мостиковые кислородные связи выступают в качестве носителей делокализованных электронов, расположенных между донорными и акцепторными центрами катализатора. Выбор в пользу того или иного механизма определяется условиями проведения процесса. Иными словами, при избытке окисляющего агента реакция осуществляется преимущественно по первому механизму, а при недостатке – по второму [22]. Таким образом, в процессе окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на V_2O_5/MgO -катализаторах важную роль играет окислительно-восстановительная система ионов $V^V/V^{IV}/V^{III}$, связанных кислородными мостиками [22,23,27].

Установлено [24], что активность и восстанавливаемость ванадиймагниевого катализатора зависят от размера кристаллитов фазы $Mg_3V_2O_8$ (ортованадата магния). Чистый $Mg_3V_2O_8$, синтезированный из оксидов MgO и V_2O_5 , - не активен в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Он также не восстанавливается этилбензолом даже при $560^\circ C$. С другой стороны, ортованадат магния, диспергированный на свежем катализаторе, полностью восстанавливается этилбензолом при $400^\circ C$, а катализатор – высоко активен. После восстановления ванадиймагниевого катализатора, прокаленного при $800^\circ C$, на нем остается некоторое количество невосстанавливаемого ортованадата магния. Наиболее вероятно, что это – $Mg_3V_2O_8$, присутствующий в форме крупных кристаллитов. Такой вывод следует из измерений активности образца катализатора, содержащего $Mg_3V_2O_8$ в форме кристаллитов с размером более 1000 \AA . Данный образец – каталитически не активен, и он не восстанавливается этилбензолом. На основании этих результатов предполагается [24], что активной фазой V_2O_5/MgO -катализаторов в исследуемой реакции является ортованадат магния, высоко диспергированный на поверхности оксидномагниевого носителя.

Чангом и др. [25] изучено окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на однофазных ванадатах магния Mg_2VO_4 , $Mg_3(VO_4)_2$, $Mg_2V_2O_7$ и MgV_2O_6 . Содержащие ионы $V(V)$ и $V(IV)$ фазы $Mg_3(VO_4)_2$ и Mg_2VO_4 , соответственно, проявляют высокую активность и селективность в исследуемой реакции, тогда как фазы $Mg_2V_2O_7$ и

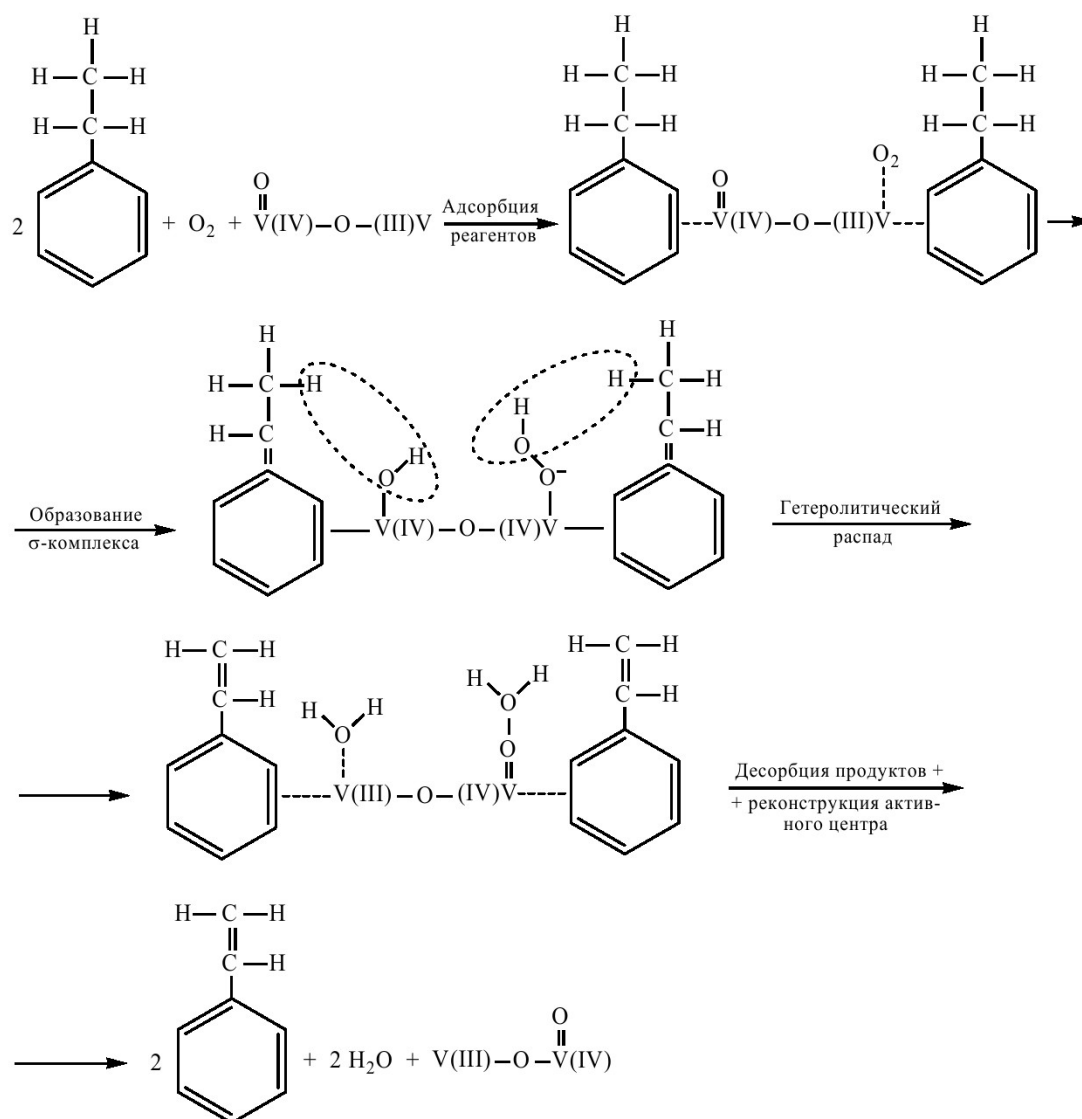


Рис. 5. Механизм окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на V_2O_5/MgO -катализаторе с образованием σ -комплекса [22].

MgV_2O_6 показали низкую селективность по стиrolу. $V(V)$ -содержащая фаза $Mg_3(VO_4)_2$ и $V(IV)$ -содержащая фаза Mg_2VO_4 имеют сходную структуру и подвергаются частичным фазовым превращениям в процессах окисления-восстановления. Содержащая ионы $V(V)$ фаза $Mg_3(VO_4)_2$ стабильна в проточных условиях проведения реакции, обеспечивая достаточно постоянный уровень селективности по стиrolу ($\sim 80\%$) в интервале $450-525^\circ C$, но с увеличением отношения O_2 /этилбензол в сырье селективность по стиrolу снижается. Селективность по стиrolу можно немного повысить при добавлении к сырию водяного пара. Содержащий ионы $V(IV)$ ванадат Mg_2VO_4 в проточных условиях проведения реакции постепенно окисляется. Восстанавливаемость ванадатов магния в водороде, оцениваемая методом ТПВ, может сильно отличаться от их восстанавливаемости углеводородами в процессе реакции, и эти различия обусловлены различиями в природе решеточного кислорода и характере его

взаимодействия с различными восстановителями [25]. Зависимость изменения активности V_2O_5/MgO -катализаторов в реакции окислительного дегидрирования этилбензола от содержания ванадия, как и в случае окислительного дегидрирования бутенов, имеет экстремальный характер с максимумом для образцов, в которых ванадий находится в ассоциированном состоянии; это дает основания предположить наличие аналогий и в характере взаимодействия реагентов (этилбензола и кислорода) с поверхностью катализатора, и в механизме реакций окислительного дегидрирования этилбензола и олефинов [8].

Активность $V-Mg-O$ оксидной системы в окислительном дегидрировании этилбензола в стиrol может быть заметно улучшена при промотировании ее добавками оксидов Cr , Co и Mo [26]. Допирование $V-Mg-O$ -катализатора молибденом способствует росту его селективности по стиrolу, тогда как добавки хрома и кобальта повышают общую его активность. Неожиданно высокий при-

рост активности наблюдается при одновременном присутствии обоих типов промоторов в данном катализаторе. Четверная система V-Cr-Co-Mg-O, – по-видимому, наилучший катализатор для исследуемой реакции. Авторы объясняют повышенную активность этой системы образованием дополнительных активных центров на границах раздела фаз. Это приводит к образованию новых структур (твердых растворов) и изменению окислительно-восстановительных свойств образцов. Рост селективности здесь, возможно, обусловлен увеличением числа атомов кислорода, напрямую участвующих в превращениях этилбензола в стирол [26].

Шахнович и сотр. [28] исследовали кинетику парофазного окислительного дегидрирования этилбензола в стирол при 420-550°C, промотированного небольшим количеством оксида цинка (92% MgO, 7% V₂O₅, 1% ZnO). Авторы предположили стадийную схему протекания процесса, основанную на допущении, что превращение этилбензола в стирол происходит в соответствии с окислительно-восстановительным механизмом, включающем участие кислорода решетки катализатора:

- 1) $O_2 + Z' = Z'O_2^-$
- 2) $Z'O_2^- + Z'' = 2 Z'O^-$
- 3) $Z'O^- + Z'' = Z'O^{2-} + Z'$
- 4) $C_8H_{10} + Z' = C_8H_{10}Z'$
- 5) $C_8H_{10}Z' + Z'O^{2-} = C_8H_8Z'' + H_2O + Z''$
- 6) $C_8H_8Z'' = C_8H_8 + Z''$
- 7) $C_8H_{10}Z' + Z'O_2^- = C_8H_{10}OOZ' + Z''$
- 8) $C_8H_{10}OOZ' = C_8H_8OZ' + H_2O$
- 9) $C_8H_8OZ' + Z'O^{2-} = C_7H_8OZ' + CO_2 + Z''$
- 10) $C_7H_8OZ' + Z'O^{2-} = C_7H_6OZ' + H_2O + Z'O^-$
- 11) $C_8H_8 + Z' = C_8H_8Z'$
- 12) $C_8H_8Z' + Z'O_2^- = C_8H_8OOZ' + Z''$
- 13) $C_8H_8OOZ' = C_8H_6OZ' + H_2O$
- 14) $C_8H_6OZ' + Z'O^{2-} = C_7H_6OZ' + CO_2 + Z''$
- 15) $C_7H_6OZ' + Z'O^- = C_6H_6Z' + CO_2 + Z''$
- 16) $C_6H_6Z' + 2 Z'O^{2-} =$
 $= C_5H_4OZ' + H_2O + CO_2 + 2 Z''$
- 17) $C_5H_4OZ' + Z'O^{2-} = C_4H_4OZ' + CO_2 + Z''$
- 18) $C_4H_4OZ' + Z'O^{2-} = C_4H_4O_3Z' + Z''$
- 19) $C_4H_4O_3Z' + Z'O^- = C_4H_2O_3Z' + H_2O + Z''$
- 20) $C_4H_2O_3Z' + 2 Z'O^{2-} =$
 $= 2 CO_2 + C_2H_2O_2Z' + Z'O^- + Z''$
- 21) $C_2H_2O_2Z' + Z'O^{2-} + Z'O^- = 2 CO_2 + H_2O + 3 Z''$
- 22) $H_2O + Z' = Z'H_2O$

где Z' – активный центр, содержащий окисленный ион ванадия (V^{5+}); Z'' – активный центр, содержащий восстановленный ион ванадия (V^{4+}). Предлагаемый авторами [28] механизм следует из экспериментальных данных, которые показывают возможность осуществления реакции окислительного дегидрирования этилбензола даже в отсутствие кислорода в газовой фазе. В пользу такого механизма свидетельствуют и спектроскопические данные [29], указывающие на присутствие ионов V^{5+} и V^{4+} на поверхности катализатора.

Приведенный выше механизм предполагает, что в реакции полного окисления участвуют адсорбированные ион-радикальные формы кислорода O_2^- и O^- . Такое допущение подтверждается наблюдением того, что диоксид углерода образуется лишь некоторое время спустя после того, как катализатор проконтактировал с реакционной средой, либо в условиях, благоприятных для инициирования адсорбированных активных ион-радикалов кислорода. В вышеприведенной схеме реакции стадии 1-3 соответствуют появлению ион-радикалов кислорода, и кислород возвращается в решетку катализатора в виде O^{2-} , причем этот процесс сопровождается изменением окислительного состояния ионов ванадия. Известно [29], что присутствие водяного пара способствует взаимопревращениям ионов V^{5+} и V^{4+} , так что можно допустить, что стадии реокисления катализатора протекают достаточно быстро. Адсорбция углеводородов происходит на центрах, содержащих ионы V^{5+} (стадии 4 и 11). Взаимодействие адсорбированного этилбензола с решеточным кислородом (стадия 5) приводит к образованию адсорбированного стирола и воды и ионов V^{4+} . Образование CO_2 вызвано взаимодействием этилбензола и стирола с ион-радикальными формами кислорода (стадии 7-10 и 12-21). При анализе экспериментальных данных авторами [28] было сделано допущение, что стадии 5, 7 и 12 являются медленными и необратимыми, а остальные стадии – быстрыми. Таким образом, предложенный Шахновичем и др. [28] механизм по существу аналогичен описанному в работе [22] для случая избытка окисляющего агента. В результате были получены следующие выражения для скоростей накопления стирола (w_1) и CO_2 (w_2), учитывающие влияние реакционной среды на катализатор:

$$w_1 = \frac{k_I P_{C_8H_{10}} P_{O_2}^{0.5} - k_{III} P_{C_8H_8} P_{O_2}}{[(1 + k_1 P_{C_8H_{10}} + k_2 P_{C_8H_8} + k_3 P_{O_2})(1 + \frac{x P_{C_8H_{10}}}{P_{O_2}^{0.5}})]^2}$$

$$w_2 = \frac{(k_{II} P_{C_8H_{10}} + k_{III} P_{C_8H_8}) P_{O_2}}{[(1 + k_1 P_{C_8H_{10}} + k_2 P_{C_8H_8} + k_3 P_{O_2})(1 + \frac{x P_{C_8H_{10}}}{P_{O_2}^{0.5}})]^2}$$

где k_I , k_{II} , k_{III} и k_1 , k_2 , k_3 – константы, $x = x_1/x_2$, а x_1 и x_2 – постоянные значения, содержащие соответственно константы восстановления и реокисления поверхности катализатора [28]. Комплексное исследование поведения V-Mg-O-катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования этилбензола и его гомологов с использованием методов термического анализа, РФА, ИК- и УФ-спектроскопии позволило получить ряд дополнительных сведений о механизме рассматриваемого процесса, в частности [16]:

1) реакция протекает на определенных участках поверхности V-Mg-O-образцов с нерегулярной структурой (вероятно, на небольших класте-

рах с 2-3 ионами ванадия);

2) эти частицы содержат ионы V^{5+} и V^{4+} в тетраэдрической и октаэдрической координациях, и именно октаэдрически координированные ионы обеспечивают высокую активность и селективность катализатора;

3) увеличению содержания ионов V^{5+} и V^{4+} в октаэдрической координации способствуют специальные промоторы.

Окислительное дегидрирование этилбензола в присутствии других акцепторов водорода. В последнее время возрос интерес к проведению дегидрирования алкилбензолов в присутствии более мягких, чем кислород, акцепторов водорода (CO_2 , NO_x и др.), что позволяет заметно повысить селективность процесса за счет подавления реакций глубокого окисления углеводородов. Так, по данным Рена и др. [30], в ходе окислительного дегидрирования этилбензола в присутствии CO_2 на катализаторе состава 3 мол.% V/TiO_2 при $T = 823$ К, $P = 0,1$ МПа и мольном отношении $CO_2/этилбензол = 11:1$ конверсия этилбензола составляет 11,6 % при 100%-ой селективности по стиролу. С использованием в качестве прекурсоров ванадийзамещенных двойных слоистых гидроксидов группой японских ученых [31] был получен новый катализатор для процесса дегидрирования этилбензола в стирол в среде CO_2 . После прокаливании ванадийзамещенные гидротальциты превращались в смесь оксидов с высокой удельной поверхностью и развитой мезопористой структурой. Их РФ-анализ показал образование объемных $Mg_3V_2O_8$ и $Mg_2Al_2O_4$, а данные РФЭС свидетельствовали о присутствии на их поверхности смеси ионов V^{5+} и V^{3+} . Выход стирола и селективность на этих образцах возрастали с увеличением содержания ванадия. Присутствие CO_2 в исходном сырье способствует образованию на поверхности исследуемого катализатора ионов V^{5+} , что обеспечивает его высокую каталитическую активность [31].

Дегидрирование этилбензола на VO_x/Al_2O_3 -катализаторах в присутствии CO_2 приводит к более высокому выходу стирола, чем в инертной атмосфере (N_2). Это может быть объяснено тем фактом, что диоксид углерода является слабым окислителем и способен удалять водород, образующийся в ходе дегидрирования этилбензола, окисляя восстановленные формы соединений ванадия, т.е. возвращая решеточный кислород и, таким образом, препятствуя дезактивации катализатора [19]. Промотированием алюмованадиевых систем оксидом сурьмы, т.е. при использовании в качестве катализатора $V_{0,43}Sb_{0,57}O_x/Al_2O_3$ -композиции, можно добиться еще более высоких показателей дегидрирования этилбензола в присутствии CO_2 : выход стирола возрастает до 82%, а селективность по стиролу – до 97% [20].

В работе индийских ученых [32] было изучено влияние локальной структуры оксида ванадия в

алюмованадиевых катализаторах, приготовленных методом «мокрой» пропитки, на окислительное дегидрирование этилбензола в присутствии оксида азота (I) в качестве акцептора H_2 . Добавка N_2O к реакционной смеси заметно повышала выход стирола по сравнению с реакцией в среде N_2 . Было установлено, что скорость реакции окислительного дегидрирования этилбензола, отнесенная к одному атому ванадия, возрастает с увеличением содержания оксида ванадия, достигая максимума при 10 вес.%, когда на поверхности катализатора преобладают поливанадатные структуры. Характер изменения зависимостей селективности процесса по различным продуктам показывает, что если мономерные соединения V^{5+} способствуют протеканию реакции дегидрирования, то объемные структуры V_2O_5 участвуют, главным образом, в реакции деалкилирования этилбензола. Соединения ванадия в присутствии N_2O сохраняются в состоянии высшей степени окисления, что приводит к более высокому выходу стирола, чем это имеет место в атмосфере N_2 . Скорости реакции окислительного дегидрирования (числа оборота) возрастают с уменьшением энергии поглощения края УФ-видимого спектра, если степень покрытия поверхности Al_2O_3 соединениями VO_x относительно низка (меньше одного монослоя) [32]. Один из наиболее перспективных акцепторов водорода – нитробензол, в присутствии которого в процессе дегидрирования этилбензола одновременно образуются сразу два практически важных продукта – стирол и анилин. Высокая эффективность ванадийсодержащих систем в данной реакции позволяет получать технически приемлемые выходы указанных продуктов при относительно мягких условиях ($T \sim 400-420^\circ C$, объемная скорость подачи сырья (этилбензол+нитробензол) – $0,25$ ч⁻¹, разбавление сырья водяным паром (отношение исходных парциальных давлений) – 1:12) [33,34]. Сообщалось также об успешном применении в окислительном дегидрировании этилбензола оксида ванадия, нанесенного на сложный по составу носитель $Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ [35]. Данный катализатор способен эффективно работать при нормальном атмосферном давлении, причем $Ce_xZr_{1-x}O_2$ заметно подавляет дезактивацию нанесенного V_2O_5 , что обеспечивает стабильную работу контакта и высокую селективность его по стиролу в проточных условиях эксперимента [35].

Таким образом, нанесенные оксидованадиевые системы могут рассматриваться как весьма эффективные катализаторы для реакций окислительного дегидрирования C_4 -углеводородов и этилбензола в стирол (особенно это касается V_2O_5/MgO -композиций). На ванадийсодержащих катализаторах указанные реакции протекают как в присутствии, так и в отсутствие окисляющих агентов (O_2 , CO_2 , NO_x и т.д.), что свидетельствует об участии решеточного кислорода в образовании целевых продуктов.

Наиболее активны в этих реакциях тетраэдрически координированные ионы ванадия, которые входят в состав поверхностных VO_x -структур или высокодиспергированных кристаллических ортованадатов. При окислительном дегидрировании $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, как и в случае окислительного дегидрирования пропана, отрыв первого атома водорода происходит на вторичном атоме углерода. Отрыв второго атома водорода, определяющий соотношение 1-бутен/2-бутены при окислительном дегидрировании n -бутана, может происходить как от первичного, так и от вторичного атомов углерода. Предложено два механизма окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ -катализаторах катализаторах. В одном из них на стадии активации этилбензола предполагается участие окисленных ионов ванадия (V^{5+}), в другом – восстановленных ионов ванадия (V^{4+} и V^{3+}).

Первый механизм предполагает сначала гомолитическое, а затем гетеролитическое разложение образовавшегося активированного комплекса; второй же включает только гетеролитический распад поверхностного интермедиата. В обоих случаях важную роль играет окислительно-восстановительная система ионов $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$, связанных кислородными мостиками, причем мостиковые кислородные связи выступают в качестве носителей делокализованных электронов, расположенных между донорными и акцепторными центрами катализатора. Выбор в пользу того или иного маршрута протекания реакции определяется условиями проведения процесса (при избытке окисляющего агента реализуется первый механизм окислительного дегидрирования этилбензола, а при недостатке – по второй).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 14. Неокислительное и окислительное дегидрирование углеводородов на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив. 2008. № 2. С. 88-99.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 15. Окислительное дегидрирование пропана на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2008, №3. С. 76-87.
3. López-Nieto J.M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menéndez M., Santamaria J. Oxidative Dehydrogenation of Alkanes over V-Based Catalysts: Influence of Redox Properties on Catalytic Performance // J. Catal. 1999. V. 185. N 2. P. 324-332.
4. Blasco T., Galli A., López Nieto J.M., Trifirò F. Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n -Butane on $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // J. Catal. 1997. V. 169. N 1. P. 203-211.
5. Blasco T., López Nieto J.M. Oxidative Dehydrogenation of Short Chain Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 117-142.
6. Santacesaria E., Cozzolino M., Di Serio M., Venezia A.M., Tesser R. Vanadium Based Catalysts Prepared by Grafting: Preparation, Properties and Performances in the ODH of Butane // Appl. Catal. A. 2004. V. 270. NN 1-2. P. 177-192.
7. Vidal-Michel R., Hochm K.L. Effect of Crystal Size on the Oxidative Dehydrogenation of Butane on V/MgO Catalysts // J. Catal. 2004. V. 221. N 1. P. 127-136.
8. Нургалиева Л.В., Спиридонов К.Н., Яновский М.И., Крылов О.В. Исследование нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в реакции окислительного дегидрирования бутенов импульсным хроматографическим методом и методом ЭПР // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 5. С. 1330-1332.
9. Спиридонова Д.В., Фокина Е.А., Спиридонов К.Н., Крылов О.В. О влиянии ионов ванадия на кислотные и каталитические свойства нанесенных ванадийалюминиевых катализаторов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1495-1500.
10. Симаков А.В., Сазонова Н.Н., Веньяминов С.А., Беломестных И.П., Рождественская Н.Н., Исагулянц Г.В. Роль состояния ванадия в реакции окислительного дегидрирования бутенов и этилбензола на нанесенных ванадиймагниевого катализаторах // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 684-688.
11. Lemonidou A.A. Oxidative Dehydrogenation of C_4 Hydrocarbons over VMgO Catalyst – Kinetic Investigations // Appl. Catal. A. 2001. V. 216. NN 1-2. P. 277-284.
12. Ogonowski J., Skrzyńska E. Activity of Vanadium Magnesium Oxide Supported Catalysts in the Dehydrogenation of Isobutane // Catal. Lett. 2006. V. 111. NN 1-2. P. 79-84.
13. Ogonowski J., Skrzyńska E. Catalytic Dehydrogenation of Isobutane in the Presence of Carbon Dioxide // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 86. N 1. P. 195-201.
14. Chesnokov V.V., Bedilo A.F., Heroux D.S. Mishakov I.V., Klabunde K.J. Oxidative Dehydrogenation of Butane over Nanocrystalline MgO , Al_2O_3 and VO_x/MgO Catalysts in the Presence of Small Amounts of Iodine // J. Catal. 2003. V. 218. N 2. P. 438-446.
15. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. 240 с.

16. Исагулянци Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж. 2000. № 3. С. 69-80.
17. Oganowski W., Hanuza J., Kepiński L. Catalytic Properties of $Mg_3(MoO_4)_2$ -MgO System in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // Appl. Catal. A. 1998. V. 171. N 1. P. 145-154.
18. Nowińska K., Sopa M. Dehydrogenation Activity of V_2O_5 - Al_2O_3 Catalysts // Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. chim. 1980. V.28. NN 11-12. P. 755-762.
19. Chen S., Qin Z., Xu X., Wang J. Structure and Properties of Alumina-Supported Vanadia Catalysts for Ethylbenzene Dehydrogenation in the Presence of Carbon Dioxide // Appl. Catal. A. 2006. V. 302. N 2. P. 185-192.
20. Hong D.-Y., Chang J.-S., Lee J.-H., Vislovskiy V.P., Jung S.H., Park S.-E., Park Y.-H. Effect of Carbon Dioxide as Oxidant in Dehydrogenation of Ethylbenzene over Alumina-Supported Vanadium-Antimony Oxide Catalyst // Catal. Today. 2006. V. 112. NN 1-4. P. 86-88.
21. Oganowski W. Studies on the Activities of Oxides Deposited on MgO in Oxidizing Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 9-10. P. 329-334.
22. Hanuza J., Jeżowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. Structure of the Active Layer and Catalytic Mechanism of the V_2O_5 /MgO Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Mol. Catal. 1985. V. 29. N 1. P. 109-143.
23. Oganowski W., Hanuza J., Jeżowska-Trzebiatowska B. Magnetic Properties of the V_2O_5 /MgO Catalysts // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 9-10. P. 355-369.
24. Oganowski W., Miśta W. Identification of the Active Phase in the Vanadium-Magnesium Catalyst for Oxidizing Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 3-6. P. 181-193.
25. Chang W.S., Chen Y.Z., Yang B.L. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over V^{IV} and V^V Magnesium Vanadates // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. N 2. P. 221-243.
26. Oganowski W., Hanuza J., Drulis H., Miśta W., Macalik L. Promotional Effect of Molybdenum, Chromium and Cobalt on a V-Mg-O Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Appl. Catal. A. 1996. V. 136. N 2. P. 143-159.
27. Hanuza J., Salyn J.V., Oganowski W., Jeżowska-Trzebiatowska B. XPS Studies on V_2O_5 /MgO Catalysts and Their Reduction to ESR Data // Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem. 1984. V. 32. NN 9-10. P. 385-391.
28. Shakhnovich G.V., Belomestnykh I.P., Nekrasov N.V., Kostyukovsky M.M., Kiperman S.L. Kinetics of Ethylbenzene Oxidative Dehydrogenation to Styrene over a Vanadia/Magnesia Catalyst // Appl. Catal. 1984. V. 12. N 1. P. 23-34.
29. Козлов Н.С., Скриган Е.А., Милорава Г.В., Купча Л.А., Шахнович Г.В., Беломестных И.П. Изучение физико-химических свойств оксидных ванадиймагниевого катализаторов // Вестн. АН БССР. Сер. хим. н. 1983. № 3. С. 10-16.
30. Ren J., Li W.-Y., Xie K.-C. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide over Metal-Doped Titanium Oxides // Catal. Lett. 2004. V. 93. N 1-2. P. 31-35.
31. Carja G., Nakamura R., Aida T., Niiyama H. Mg-V-Al Mixed Oxides with Mesoporous Properties Using Layered Double Hydroxides as Precursors: Catalytic Behavior for the Process of Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene under a Carbon Dioxide Flow // J. Catal. 2003. V. 218. N 1. P. 104-110.
32. Shiju N.R., Anilkumar M., Mirajkar S.P., Gopinath C.S., Rao B.S., Satyanarayana C.V. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadia-Alumina Catalysts in the Presence of Nitrous Oxide: Structure-Activity Relationship // J. Catal. 2005. V. 230. N 2. P. 484-492.
33. А.с. № 522851 (СССР), МКИ³ В 01 J 21/10, В 01 J 23/22. Катализатор для окислительного дегидрирования этилбензола в стирол / И.П. Беломестных, О.К. Богданова, Г.В. Шахнович. – № 2136383/23-04; Заявл. 21.05.1975; Опубл. 17.09.1976, Бюл. № 28.
34. Козлов Н.С., Скриган Е.А., Беломестных И.П., Исагулянци Г.В., Милорава Г.В., Купча Л.Н., Рожественская Н.Н., Волков Р.Н., Панова В.П. Каталитические свойства оксидных ванадийсодержащих систем в процессе совместного получения стирола и анилина // Изв. АН СССР. Сер. хим. н. 1986. № 4. С. 770-778.
35. Reddy B.M., Lakshmanan P., Loidant S., Yamada Y., Kobayashi T., López-Cartes C., Rojas T.C., Fernández A. Structural Characterization and Oxidative Dehydrogenation Activity of $V_2O_5/Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 18. P. 9140-9147.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
- канд. хим. наук, научн. сотр. Кемеровского
филиала Института химии твердого тела
и механохимии СО РАН,
тел.: 8 (3842)36-87-17

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