

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

17. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПРОМОТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях [1-10] был представлен обзор структуры и некоторых физико-химических свойств нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в окисленной и восстановленной форме, а также рассмотрено их каталитическое поведение в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов. Настоящая статья посвящена вопросам влияния щелочных промоторов на активность нанесенных ванадийсодержащих композиций в различных

окислительно-восстановительных реакциях (в первую очередь, реакциях частичного окисления и дегидрирования углеводородов).

Влияние щелочных промоторов на активность нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в процессах частичного окисления углеводородов и спиртов. В оксидных системах прочность связи металл-кислород увеличивается пропорционально электроотрицательности иона металла. Следовательно, реакционная способность решеточного кислорода, принимающего непосредственное участие в реакциях частичного окисления и окислительного дегидрирования углеводородов (и определяющего их селективность), снижается с увеличением электроотрицательности

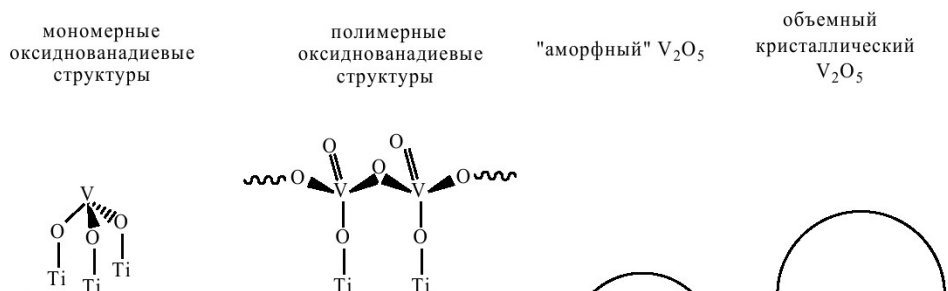
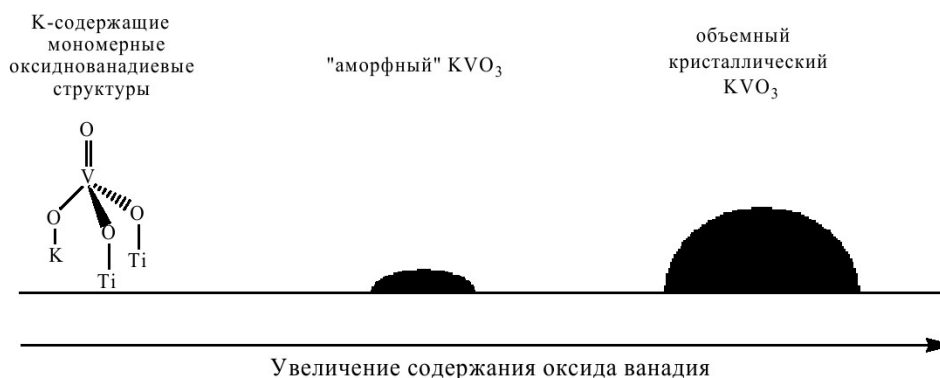
а) $K/V=0$ b) $K/V=1$ 

Рис. 1. Схематическое изображение поверхностных соединений ванадия, образующихся в непромотированных (а) и промотированных калием (б)

V/Ti -оксидных катализаторах в зависимости от степени покрытия носителя оксидом ванадия [14].

иона металла [11,12]. Электроотрицательность (т.е. акцепторную способность) ионов металлов в оксидных системах, как известно, можно регулировать путем введения в их состав добавок оксидов различных элементов (в первую очередь, оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов) [13]. Поэтому промотирование оксиднованадиевых катализаторов широко применяется для повышения их активности и селективности в реакциях окислительно-восстановительного типа [11-20].

К настоящему времени в ряде работ [11,12,14-20] рассмотрен механизм влияния щелочных добавок на активность ванадийсодержащих катализаторов в реакциях парциального окисления ряда органических соединений. По данным Акимото и сотр. [11], при введении ионов щелочных металлов в состав алюмованадиевых ($V/Al = 20/80$, $Me/V = 1/100$) и ванадийсиликатных ($V/Si = 20/80$, $Me/V = 0,5/100$) систем активность последних в реакции образования малеинового ангидрида из бутадиена возрастает параллельно с уменьшением электроотрицательностей вводимых ионов (значения в скобках): $Li^+ (1,0) < Na^+ (0,9) < K^+ (0,8) < Rb^+ (0,8) < Cs^+ (0,7)$. Бэйкер и сотр. [12] обнаружили наличие устойчивой корреляции между прочностью ванадильной связи ($V=O$) в нанесенных на различные носители (Al_2O_3 , MgO) оксиднованадиевых катализаторах и их селективностью в реакциях парциального окисления метанола: чем выше прочность ванадильной связи (которую, по мнению авторов [12], можно повысить путем промотирования катализаторов ионами щелочных металлов), тем выше селективность ванадийсодержащих систем по формальдегиду. Для оценки прочности $V=O$ -связи авторы [12] использовали отношение параметров $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$ в ЭПР-спектре иона ванадила (где $\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - g_e$ и $\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_e$ – соответственно отклонения g -факторов иона ванадила в параллельной и перпендикулярной ориентациях от g -фактора свободного электрона) и температуру максимума поглощения водорода в спектрах температурно-программированного восстановления образцов (T_m). По мнению Бэйкера и сотр. [12], повышение прочности $V=O$ -связи в алюмованадиевых катализаторах при промотировании их 4,8 ммоль $K^+/1$ г кат. способствует увеличению их селективности по формальдегиду с 3 до 41%. В случае же ванадиймагниевого образца промотирование калием приводит к слабому обратному эффекту (небольшому ослаблению прочности $V=O$ -связи и соответствующему уменьшению селективности), что авторы [12] объясняют тем, что MgO , являясь достаточно основным носителем, адсорбирует сравнительно небольшое количество ионов K^+ . Следует отметить, что объяснение природы влияния щелочных промоторов, данное авторами [12], представляется спорным, поскольку в более поздних работах [14,15,26] факт упрочнения ванадильной связи при промотирова-

нии нанесенных оксиднованадиевых катализаторов щелочными добавками не подтвердился: наблюдалось только ослабление прочности и увеличение длины $V=O$ -связи.

При изучении (с помощью методов ТПВ в водороде и ИКФП-спектроскопии) влияния добавок калия на образование поверхностных оксиднованадиевых соединений в дегидратированных оксидных ванадийтитановых катализаторах, содержащих от 0,2 до 5 монослоев оксида ванадия (поверхностное атомное отношение $K/V \leq 1$), было установлено [14], что в чистых (непромотированных) V/Ti -образцах, в зависимости от поверхностной концентрации ванадия, образуются мономерные и полимерные (метаванадато-подобные) структуры, а также «аморфный» и объемный кристаллический V_2O_5 .

В катализаторах же, промотированных калием, структура образующихся поверхностных оксидных соединений ванадия (V) зависит также еще и от атомного отношения K/V (рис. 1). Добавки калия ингибируют образование полимерных оксиднованадиевых структур, способствуя формированию «легированных» или «искаженных» калием мономерных соединений $V(V)$ уже при малых значениях отношений K/V . Особенность этих «искаженных» форм ванадия состоит в том, что они обладают удлинненными (по сравнению с не содержащими калий V/Ti -оксидами) терминальными связями $V=O$. При отношении $K/V = 1$ на поверхности катализаторов присутствуют «легированные» калием мономерные оксиднованадиевые структуры и «аморфный» KVO_3 . В промотированных калием образцах восстановление оксиднованадиевых соединений происходит при более высоких температурах, чем в катализаторах без добавок калия, а наиболее низкие температуры восстановления наблюдаются у мономерных и полимерных структур, активных в реакциях парциального окисления [14].

Здесь уместно добавить, что позднее в работе Аmano и сотр. [15] с помощью методов ДТРСРП/БТСРСП-, ИКФП-, КР- и УФ-спектроскопии также был доказан факт удлинения и уменьшения прочности терминальных $V=O$ -связей в мономерных VO_4 -тетраэдрах при промотировании ванадийсиликатных и алюмованадиевых катализаторов ионами щелочных промоторов.

Уменьшение прочности терминальных $V=O$ -связей в мономерных ванадатных структурах в результате взаимодействия с ними ионов щелочных промоторов (особенно, ионов рубидия) приводило к повышению фотокаталитической активности V_2O_5/SiO_2 - и V_2O_5/Al_2O_3 -образцов в реакции селективного окисления пропилена. Структурные изменения, происходящие при введении в состав V_2O_5/SiO_2 - и V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов ионов Rb^+ , схематически показаны на рис. 2 [15].

В недавней работе французских исследователей [16] обсуждена роль щелочных промоторов

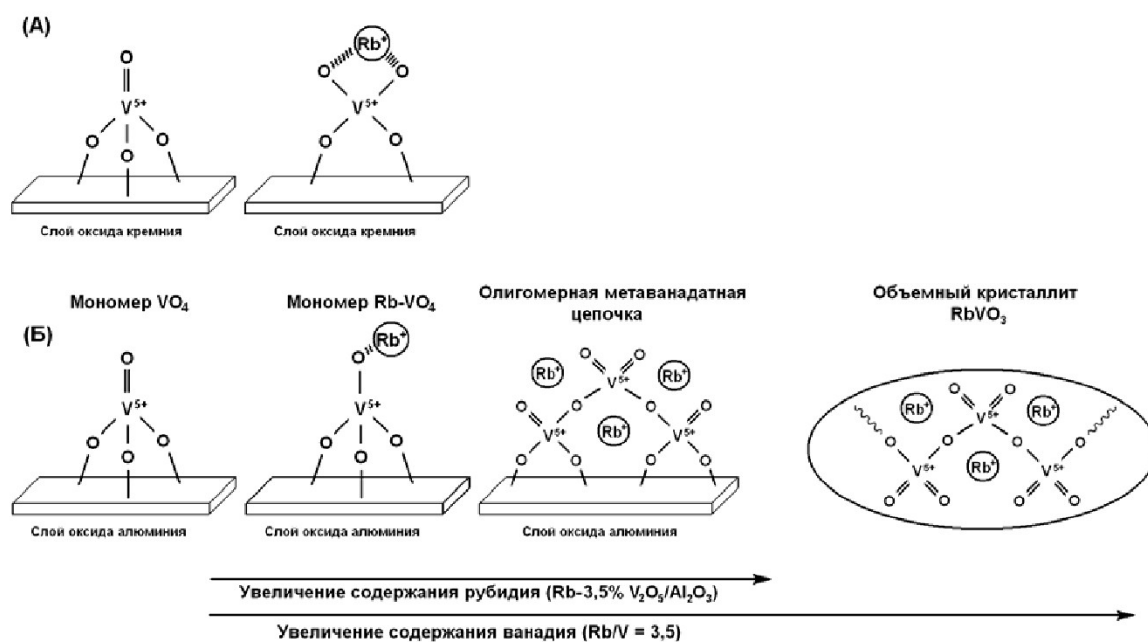


Рис. 2. Предполагаемая молекулярная структура поверхностных соединений ванадия в промотированных рубидием ванадийсиликатных (А) и алюмованадиевых (Б) катализаторах [15].

(Li, Na, K) и H, введенных в модельный оксидный ванадийтитановый катализатор. Добавки нейтральных щелочных металлов взаимодействуют с несколькими кислородными центрами, входящими в состав активной фазы и носителя.

Присутствие таких добавок оказывает влияние на ванадилные группы ($V=O$), что способствует удлинению $V=O$ -связей по сравнению с непромотированными системами. Адсорбция нейтральных щелочных металлов происходит через перенос электронов от адатома к поверхностным атомам ванадия. Это сдвигает уровень Ферми в сторону более высоких энергий, при этом промотированные щелочными металлами образцы находятся в энергетических состояниях, лежащими на 0,25 эВ ниже зоны проводимости. Непромотированные образцы оказались более активными (более высокие энергии адсорбции), чем промотированные, в электростатических (адсорбция метанола) и окислительно-восстановительных (гидрирование) процессах. Найдено, что метанол на этих материалах адсорбируется диссоциативно, а энергия его адсорбции падает в ряду $H > Li > Na > K$, который совпадает с рядом увеличения основности образцов. Реакция гидрирования на исследуемых образцах протекает в результате переноса электронов к ванадиевым центрам, причем экзотермичность данного процесса падает в той же самой последовательности: $H > Li > Na > K$. Авторы [16] отмечают, что как при адсорбции метанола, так и водорода, мостиковые $V-O-Ti$ -центры являются более предпочтительными, чем ванадилные $V=O$ -центры.

Установлено [17,18], что введение ионов Na в V_2O_5/TiO_2 -систему приводит к появлению кристаллитов Na-V-бронз (например, $Na_4V_2O_7$) с од-

новременным уменьшением степени дисперсности фазы носителя. Кроме того, присутствие натрия способствует и значительному снижению удельной поверхности ванадийтитановых образцов (S_{BET}), вероятно, вследствие образования Na-V-бронз, что вызывает также рутилизацию TiO_2 -носителя (увеличение доли фазы рутила по сравнению с анатазом) [17,18]. Согласно данным ТПВ и спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях [19], введение Na_2O в состав V_2O_5/TiO_2 -композиций (6 вес.% V_2O_5) приводит к повышению степени дисперсности поверхностных соединений ванадия и снижению восстанавливаемости этих образцов. Кроме того, результаты температурно-программированного окисления (ТПО) отработанных контактов показали, что с увеличением содержания Na уменьшается также коксоотложение на $Na_2O-V_2O_5/TiO_2$ -катализаторах при парциальном окислении этанола в ацетальдегид [19].

Для создания каталитически активных поверхностей, обладающих 100%-но кислотными, 100%-но основными, 100%-но окислительно-восстановительными, смешанными кислотными и окислительно-восстановительными, а также смешанными основными и окислительно-восстановительными свойствами в реакции окисления метанола, Ванг и Уочс [20] синтезировали алюмованадиевую систему, промотированную оксидом калия ($K_2O-V_2O_5/Al_2O_3$). Природа поверхностных центров в этой системе регулировалась путем пропитки катализаторов специальными добавками [основными (K) или окислительно-восстановительными/кислотными (V)] с варьированием как последовательности их введения, так и

степени покрытия ими поверхности носителя. Химия поверхности различных активных центров и образующихся на них интермедиатов исследовалась с помощью *in situ* КР-спектроскопии, а активность исследуемых образцов изучалась в процессе окисления CH_3OH в стационарном режиме и методом температурно-программированной поверхностной реакции. Найдено, что удельная реакционная способность активных центров и селективность по различным продуктам (в скобках) изменяются в ряду: V-OCH_3 (HCHO) \sim Al-OCH_3 (CH_3OCH_3) \gg K-OCH_3 (преимущественно CO_2 и в меньших количествах HCHO). Для образования из метанола диметоксиметана, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$, требовалось наличие как окислительно-восстановительных, так и кислотных центров: окислительно-восстановительных – для того, чтобы получить H_2CO , а кислотных – чтобы внедрить поверхностные метокси-группы в H_2CO с образованием диметоксиметана. Добавление основных центров (K_2O) к оксиду алюминия, обладающему кислыми свойствами, полностью подавляло реакции, протекающие на кислотных центрах, и создавало поверхность с чисто основными характеристиками. Добавление же оксида ванадия, обладающего окислительно-восстановительными свойствами, к нанесенному катализатору $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ полностью подавляло реакции, протекающие на основных центрах, и приводило к созданию поверхности окислительно-восстановительного характера. Результаты этих исследований показывают, что путем комбинирования различных компонентов, обладающих специфическими свойствами (кислотными, основными или окислительно-восстановительными) можно приготовить оксидованадиевый катализатор с заданными активными центрами, которые будут катализировать тот или иной маршрут реакции окисления метанола с получением желаемых продуктов [20].

Вывод о возможности регулирования состава продуктов парциального окисления с помощью различных промоторов подтверждается далее в работе [21], где было испытано несколько серий катализаторов на основе V- и V-Mo-композиций (непрототированных и прототированных K смешанных оксидов $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, MoVNbO , MoVSbO и MoVTeNbO) в реакциях парциального окисления пропана и пропилена. Все катализаторы были активны и относительно селективны в указанных реакциях, хотя природа продуктов была различной в зависимости от характеристик каталитических систем. Так, основными продуктами, образующимися из пропана и пропилена, были: акриловая кислота (на MoVTeNbO), смесь уксусной и акриловой кислот (на MoVSbO) и пропилен и CO_x (на нанесенных катализаторах). ИКФП-спектры адсорбированного NH_3 указывают на присутствие в исследованных авторами [21] катализаторах брэнстедовских и льюисовских кислых центров, причем кислотность этих образцов уменьшалась в

ряду: $\text{MoVNbO} > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoVSbO} > \text{MoVTeNbO} >$ прототированный калием $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Анализ ИКФП-спектров адсорбированного и десорбированного при различных температурах пропилена свидетельствует об образовании на поверхности исследуемых катализаторов трех видов промежуточных продуктов: 1) π -аллильного соединения – интермедиата в процессе селективного окисления пропилена до акриловой кислоты; 2) соединения енольного типа – интермедиата при гидратации/окислении олефина до ацетона и уксусной кислоты и 3) соединения пропилена, присоединяющегося к катализатору с помощью π -связи, и взаимодействующего с льюисовскими кислотными центрами, – прекурсора реакций глубокого окисления пропилена. Таким образом, характер поверхности катализатора определяет природу интермедиатов, образующихся на ней в процессах окисления пропана и пропилена и, следовательно, тот или иной маршрут протекания этих реакций [21].

Влияние щелочных промоторов на активность нанесенных оксидованадиевых катализаторов в процессах неокислительного и окислительного дегидрирования углеводов. Щелочные добавки оказывают также заметное влияние и на активность ванадийсодержащих систем в процессах неокислительного и окислительного дегидрирования углеводов [22-30]; причем проявляющиеся здесь закономерности во многом аналогичны наблюдаемым при щелочном прототировании ванадийсодержащих катализаторов парциального окисления углеводов и спиртов. Например, по данным Ма и др. [22], введение добавок K_2O в состав $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца (12 вес.% V_2O_5) способствует изменению его электронных и кислотных характеристик, что приводит к улучшению реакционной способности катализатора в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен; при соотношении $\text{K}/\text{V} = 0,05$ возрастают как общая активность этого катализатора, так и его селективность по изобутилену.

В работах [23,24] изучены каталитические свойства недопированных и допированных калием (ат. отношение $\text{K}/\text{V} = 0,5-0,7$) алюмованадиевых (~3,5-6,25 вес.% V_2O_5) контактов в реакциях окислительного дегидрирования C_4 -углеводородов и этана. Установлено [23], что независимо от наличия калия, ванадий присутствует в этих образцах в основном в виде изолированных тетраэдрических V^{5+} -форм. Данные ТПВ, КР-, ЭПР-спектроскопии и ИКФП-спектроскопии адсорбированного CO свидетельствуют об увеличении степени дисперсности соединений ванадия на поверхности Al_2O_3 -носителя при введении ионов калия в алюмованадиевую систему [24]. Увеличение дисперсности VO_x -комплексов, а также возможность присутствия небольших количеств K_2O на поверхности $\text{K-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов, приводят к уменьшению в них количества льюисовских кислых центров, свя-

занных с ионами Al^{3+} , а также к снижению восстанавливаемости соединений ванадия. Более того, в присутствии добавок К, по-видимому, снижается и реокисляющая способность соединений ванадия [24]. Все это способствует тому, что введение ионов К в V_2O_5/Al_2O_3 -систему повышает ее селективность по C_4 -олефинам при окислительном дегидрировании C_4 -углеводородов [23,24], но уменьшает ее селективность по C_2H_4 при окислительном дегидрировании этана [23].

Серия работ по влиянию щелочных промоторов на дегидрирующую активность ванадийсодержащих катализаторов была выполнена для композиций, нанесенных на диоксид титана [25-28]. Грабовски и сотр. [25,26] исследовали окислительное дегидрирование пропана на V_2O_5/TiO_2 - и MoO_3/TiO_2 -катализаторах, состоящих из 1-5 монослоев диспергированных оксидов, промотированных катионами Li, K и Rb. Катализаторы были охарактеризованы методом РФЭС и с помощью тестовой реакции разложения изопропанола (для изучения кислотно-основных свойств). Независимо от содержания ванадия и молибдена в исследуемых катализаторах, общая активность в окислительном дегидрировании пропана снижалась для промотированных образцов в ряду: непромотированный образец \geq Li-промотированный образец $>$ K-промотированный образец $>$ Rb-промотированный образец. Однако выход пропилена и селективность по C_3H_6 при одинаковой степени конверсии возрастали в том же порядке. Точно такая же последовательность для промотированных катализаторов наблюдалась и в росте скорости образования ацетона, и в уменьшении скорости образования пропилена при разложении изопропанола. Было предположено [25], что щелочные промоторы уменьшают кислотность молибден- и ванадийтитановых катализаторов (повышая их основность), что способствует десорбции пропилена с его поверхности и предотвращает, таким образом, дальнейшее окисление C_3H_6 до оксидов углерода. На молибденсодержащих образцах достигались более высокие селективности по пропилену (но с меньшим его выходом), чем на ванадийсодержащих системах. Более высокие селективности отмечались также и на образцах с более высокой концентрацией V или Mo, по сравнению с композициями, в которых уровень содержания нанесенного активного компонента соответствовал одному монослою. Согласно данным РФЭС, щелочные промоторы увеличивают дисперсность фаз оксидов ванадия или молибдена при высоком содержании этих компонентов в нанесенных катализаторах. С учетом того, что выход пропилена в присутствии промотированных калием или рубидием молибдентитановых и ванадийтитановых систем составляет 10-12%, авторы [25,26] делают вывод, что данные катализаторы могут рассматриваться как весьма перспективные для процесса окислительного дегидрирования

пропана.

В аналогичной работе по влиянию добавок калия на активность V-Ti-катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен, выполненной Курко и др. [27], исследуемые образцы готовились методом молекулярного наплавления оксида ванадия (V) на поверхность как чистого, так и допированного калием [(1,2 и 2,5) атомов/нм⁻²] анатаза (TiO_2). Содержание V при этом варьировалось в пределах от 0,1 до 20 атомов/нм⁻² [0,01-2 монослоя V_2O_5]. Полученные материалы затем были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ⁵¹V-ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом и методом поверхностного потенциала, а также испытывались в процессе окислительного дегидрирования C_3H_8 и тестовой реакции разложения пропан-2-ола (для изучения кислотно-основных свойств). Из результатов РФЭС и измерений поверхностного потенциала следует, что при низких содержаниях калия образующиеся VO_x -формы локализованы на поверхности TiO_2 вблизи K-центров, тогда как при высоких концентрациях калия они покрывают допированную калием часть поверхности диоксида титана. Методом ⁵¹V-ЯМР на непромотированных и промотированных калием ванадийтитановых катализаторах были обнаружены мономерные и полимерные формы VO_x , а также объемный V_2O_5 . Причем, по мнению авторов [27], в окислительном дегидрировании пропана полимерные [VO_x]-формы, по-видимому, более активны и селективны, чем мономерные формы или объемный V_2O_5 . В образцах, допированных калием, полимерные VO_x -структуры наблюдались только при высоких содержаниях V; при этом фиксировались также и новые тетраэдрические формы VO_x вместе со следами KVO_3 . Найдено, что присутствие калия на поверхности TiO_2 приводит: (а) к снижению восстанавливаемости оксидованадиевой фазы при низких содержаниях V; (б) к снижению поверхностного потенциала (работы выхода электрона) в образцах; (в) к снижению кислотности и увеличению основности катализаторов и (д) к снижению их общей активности в окислительном дегидрировании пропана. Характер изменения активности и селективности промотированных ванадийтитановых систем с ростом общего содержания V зависит от количества K на поверхности носителя. Так, при содержаниях калия < 1 монослоя максимальная активность и селективность наблюдаются при концентрации ванадия, соответствующей $\sim 40\%$ монослоя V_2O_5 . Чтобы достичь такого же уровня каталитической активности при высоких содержаниях калия, требуются уже более высокие количества ванадия (> 1 монослоя) [27].

В работе [28] влияние добавок калия на структуру и свойства оксидованадиевых катализаторов, нанесенных на оксид титана, изучено с помощью квантово-химических DFT-расчетов, а

также измерений *in situ* температурно-программированных КР-спектров и кривых температурно-программированного восстановления. Установлено, что при содержаниях К ниже уровня монослойного покрытия калий координирует к поверхностным оксиднованадиевым комплексам, изменяя их структуру, но не образуя объемных соединений. Теоретические расчеты и данные эксперимента свидетельствуют о том, что при взаимодействии калия и оксида ванадия терминальные связи V=O в V_2O_5/TiO_2 -катализаторах ослабляются (уменьшение частоты $\nu_{V=O}$ на ~ 50 cm^{-1}), т.е. становятся более лабильными. Однако при этом с увеличением содержания К отмечается и снижение восстанавливаемости $K_2O-V_2O_5/TiO_2$ -образцов, что коррелирует с одновременным уменьшением рассчитанных энергий адсорбции водорода в компьютерных моделях К-содержащих ванадийтитановых систем. Эти данные, по мнению авторов [28], свидетельствуют о том, что терминальные V=O-связи не могут быть активными центрами исследуемых катализаторов в реакции окислительного дегидрирования легких углеводородов.

Клисиньска и сотр. [29,30] исследовали влияние добавок (Add) ряда элементов главных групп (К и Р) и подгрупп переходных металлов (Ni, Cr, Nb и Mo) на структуру, физико-химические свойства и активность VO_x/SiO_2 - (VSi) и VO_x/MgO -катализаторов (VMg), содержащих 1,5 теоретических монослоя оксида ванадия (V), в реакциях окислительного дегидрирования пропана и этана. Для характеристики образцов были использованы методы РФА, РФЭС, КР-спектроскопии, H_2 -ТПВ и ТПД адсорбированного пропана. Установлено [29], что исследованные добавки влияют как на удельную активность, так и на селективность исследуемых образцов по олефинам, причем модифицирующий эффект (его знак и величина) зависит как от типа катализатора, так и от природы алкана. Основные различия между двумя сериями катализаторов состоят: (а) в увеличении удельной активности образцов в реакциях окислительного дегидрирования при введении добавок (особенно, К) для VSi-катализаторов и в снижении ее при промотировании VMg-образцов, (б) в значительном росте селективности по пропилену при окислительном дегидрировании пропана для промотированных калием VSi-катализаторов и снижении селективности в случае допированных калием VMg-образцов (при этом добавки Ni, Cr и Mo повышали, а добавки Р снижали селективность катализаторов в обеих сериях); (с) в более высокой селективности по этилену, по сравнению с пропиленом, для VSi-катализаторов, а также в более низкой по этилену, чем по пропилену, селективности для VMg-катализаторов [29]. Показано [30], что вышеназванные добавки не оказывают заметного влияния на структуру катализаторов, но модифицируют их кислотно-основные свойства и

восстанавливаемость. Для обеих серий катализаторов (VSi и VMg) количество кислотных центров возрастает с ростом электроотрицательности иона-промотора. В случае VSiAdd-катализаторов, в которых основной фазой является V_2O_5 , а кислотные свойства преобладают над дегидрирующими, селективность по пропилену возрастает с уменьшением кислотности образцов и увеличением энергии связи M-O. В случае же VMgAdd-катализаторов, содержащих ортованадат магния, в которых дегидрирующие свойства преобладают над кислотными, селективность по пропилену не зависит напрямую от кислотно-основных свойств, но, по-видимому, зависит от свойств кислорода поверхности каталитических систем. В отличие от окислительного дегидрирования пропана, селективность по этилену при парциальном окислении этана в обеих сериях катализаторов не зависит от их кислотных свойств [30].

Таким образом, введение щелочных добавок в состав нанесенных оксиднованадиевых систем позволяет в ряде случаев не только заметно улучшать их дегидрирующие свойства, но, как и в случае нанесенных оксидномолибденовых композиций, является одним из важнейших способов регулирования кислотности, дисперсности активной фазы, восстанавливаемости, а также структурных и текстурных характеристик нанесенных ванадийсодержащих катализаторов окислительного и неокислительного дегидрирования углеводородов.

Заключение

Анализ литературных данных, приведенных в настоящем сообщении и предыдущих обзорах по ванадийсодержащим системам [1-10], показывает, что нанесенные на различные минеральные носители (Al_2O_3 , TiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, CeO_2 и др.) оксиднованадиевые композиции можно рассматривать как типичные катализаторы монослойного типа, в которых нанесенный оксид ванадия относительно равномерно тонким слоем распределен по поверхности оксидного носителя. В этом смысле нанесенные оксиднованадиевые системы проявляют полную аналогию с нанесенными оксидномолибденовыми катализаторами. Поверхностная плотность оксиднованадиевого монослоя обычно в два раза выше, чем у других нанесенных металлооксидных катализаторов (например, нанесенных оксидов Mo, Cr, Re и т.д.). Более высокая плотность поверхностных соединений ванадия обеспечивает более высокое количество каталитически активных центров и минимизирует нежелательные побочные реакции, катализируемые поверхностными центрами оксидного носителя. Слабый кислотный характер объемного оксида ванадия относительно других оксидов переходных металлов (например, оксидов Mo, Cr, Re и т.д.) также способствует минимизации побочных реакций. Реакционная способность в пересчете на один активный центр, или “число оборота” (ЧО), при прове-

дении реакций окисления в присутствии оксидно-ванадиевых соединений, как правило, значительно выше, чем в случае нанесенных оксидомолибденовых и оксиднохромовых катализаторов. В результате этого нанесенные оксиднованадиевые системы относятся к числу наиболее активных и селективных нанесенных оксиднометаллических катализаторов парциального окисления углеводородов. Если вкратце суммировать результаты, приведенные в этой и предшествующих статьях [1-10], то можно прийти к следующим выводам:

1. Молекулярная структура оксосоединений ванадия (V), нанесенных на минеральные носители, определяется кислотно-основными характеристиками носителей, а также содержанием и степенью взаимодействия с ними нанесенного V_2O_5 ; при этом независимо от типа минеральной подложки, с увеличением степени покрытия ее поверхности оксидом ванадия (V) и повышением температуры прокаливания наблюдается тенденция к усилению агрегации соединений ванадия и возрастанию доли более полимеризованных и более сложных по строению ванадийсодержащих кислородных комплексов: $VO_4 \rightarrow V_2O_7 \rightarrow (VO_3)_n \rightarrow V_{10}O_{28} \rightarrow V_2O_5$. В ряде случаев покрытие поверхности минерального носителя оксидом ванадия (V) имеет монослойный характер. В этом случае при низких содержаниях ванадия в составе VO_x -монослоя регистрируются изолированные тетраэдры VO_4 , тогда как при высоких концентрациях ванадия – полимерные октаэдрические структуры VO_6 . В образцах же, в которых уровень содержания ванадия превышает количество, требуемое для образования монослоя, наблюдаются различные разупорядоченные и “паракристаллические” фазы V_2O_5 . Наиболее стабильные монослои оксида ванадия (VO_x) образуются на поверхностях TiO_2 и Al_2O_3 , но это не характерно для SiO_2 , где имеет место агрегация V_2O_5 . Кроме того, в случае, если минеральные носители обладают основными свойствами (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 и т.д.), увеличение температуры прокаливания ванадийсодержащих катализаторов приводит также и к появлению объемных фаз ванадатов металлов: $Mg_3(VO_4)_2$, $AlVO_4$, $Zr_2V_2O_7$ и др. или твердых растворов типа $V_xTi_{1-x}O_2$. Фазовое состояние оксидного носителя, как и метод приготовления нанесенных катализаторов, по-видимому, не оказывают существенного влияния на молекулярную структуру и реакционную способность поверхностных оксиднованадиевых соединений. Однако кислотно-основные характеристики металлоксидного носителя влияют как на природу поверхностных ванадийсодержащих комплексов, так и на их дисперсность. При прочих равных условиях (т.е. при приблизительно одинаковых значениях поверхности носителей и концентрациях нанесенного V_2O_5) на подложках с более кислотными свойствами образуются, как правило, более полимеризованные и менее диспергированные соеди-

нения ванадия.

2. Нанесенный оксид ванадия (V), находящийся в диспергированном состоянии на поверхности минеральных носителей, восстанавливается и реокисляется легче, чем объемная фаза V_2O_5 , но глубина его восстановления при этом ниже (обычно до V^{4+} и V^{3+}). Скорость восстановления нанесенных ванадийсодержащих катализаторов возрастает с увеличением содержания V_2O_5 и повышением степени полимеризации поверхностных VO_x -структур. Восстанавливаемость и структура поверхностных оксиднованадиевых соединений в значительной степени зависят также от кислотно-основных характеристик используемого носителя: так, на поверхности кислотных носителей восстановление оксида ванадия (V) протекает, как правило, легче, чем на основных подложках. В процессе восстановления монослойных оксиднованадиевых катализаторов, как и при восстановлении нанесенных оксидомолибденовых образцов, происходит частичное разрушение структуры и «сжатие» монослоя V_2O_5 с высвобождением поверхности исходного носителя.

3. Нанесенные оксиднованадиевые катализаторы, как и нанесенный V_2O_5 , обладают кислотными свойствами. На поверхности окисленных оксиднованадиевых катализаторов (нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 или SiO_2) присутствуют как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры (L- и B-центры). Их соотношение зависит как от содержания нанесенного V_2O_5 , так и от природы используемого носителя, причем с увеличением концентрации V_2O_5 отмечается тенденция к возрастанию количества бренстедовских кислотных центров и снижению количества льюисовских кислотных центров (несмотря на увеличение их кислотной силы). На поверхности оксиднованадиевых катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ и TiO_2 бренстедовские кислотные центры входят в состав поверхностного монослоя и/или полислоя оксида ванадия (V), тогда как на поверхности ванадийсиликатных катализаторов основная их масса содержится в поверхностных кристаллитах V_2O_5 . При восстановлении нанесенных оксиднованадиевых катализаторов их льюисовская кислотность падает, а бренстедовская – вообще исчезает.

4. В реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов дегидрирующая активность алюмованадиевых катализаторов, как и MoO_3/Al_2O_3 -образцов, возрастает с увеличением степени покрытия поверхности оксида алюминия оксиднованадиевыми соединениями, выходя на насыщение при монослойном уровне покрытия носителя оксидом ванадия (V). Систематических исследований механизмов реакций неокислительного дегидрирования углеводородов на ванадийсодержащих катализаторах практически не проводилось. Установлено, что реакции дегидрирования *изо*-бутана и *n*-бутана на V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторе

до соответствующих бутенов и водорода катализируются восстановленными формами оксида ванадия, т.е. ионами V^{4+} или V^{3+} (либо обоими ионами одновременно); причем ионы V^{4+} обладают, по-видимому, более высокой дегидрирующей активностью. Показано также, что дегидрирующая активность нанесенных ионов V^{4+} зависит от их кислородного окружения и снижается в ряду: квадратная пирамида ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) > тетраэдр (SiO_2) > октаэдр (MgO и CaO). Для неокислительного дегидрирования циклогексана на $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторах предложен бифункциональный механизм с участием двух активных кислотно-основных центров, в котором лимитирующей стадией является отщепление одного гидрид-иона, происходящее на кислотных центрах, а последующая стадия удаления протона на основных центрах с образованием циклогексилкарбениевого иона считается быстрой.

5. В реакциях окислительного дегидрирования скорость превращения алканов, отнесенная к 1 г ванадия, с увеличением концентрации VO_x возрастает, по крайней мере, в пределах монослойного покрытия оксида алюминия; однако, при более высоких концентрациях ванадия активность, по-видимому, падает. При этом селективность катализаторов по олефинам с ростом содержания ванадия практически не изменяется в случае низкомолекулярных углеводородов (этан, пропан), но уменьшается с ростом числа атомов углерода в молекулах алканов (*n*-бутан, изобутан). Повышенной селективностью по олефинам обладают V-содержащие катализаторы, на поверхности которых присутствуют, главным образом, тетраэдрические (изолированные и/или димерные) формы ионов V^{5+} . Терминальные V=O-связи, по-видимому, не оказывают значительного влияния на реакционную способность нанесенных ванадийсодержащих композиций в реакциях парциального окисления углеводородов. Мостиковые V-O-V-связи также не играют существенной роли во многих реакциях окисления, но для тех реакций, где это имеет место, активность может возрастать лишь на порядок величины. Наиболее важными представляются мостиковые связи V-O-носитель, поскольку они могут изменять активность в реакциях окисления на четыре порядка величины. В частности, прочность и восстанавливаемость мостиковых связей V-O-носитель определяют каталитическую активность нанесенных оксиднованадиевых систем в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов. Наличие кислотных и/или основных центров, сильно зависящее от природы оксидного носителя и влияющее на скорости образования олефинового интермедиата и десорбции олефина, определяет селективность всего процесса по продуктам окислительного дегидрирования. Восстанавливаемость и каталитические свойства активных VO_x -структур можно в значительной степени улучшить путем введения в

состав нанесенных оксиднованадиевых систем Me-оксидного промоторов (Me = Mo, W, Cr, Zn и др. или их комбинации) и формирования диспергированных бинарных V-Me-оксидных композиций. Нанесенные оксиднованадиевые системы могут также рассматриваться как весьма эффективные катализаторы для реакций окислительного дегидрирования этилбензола в стирол (особенно это касается $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ -композиций). В частности, при окислительном дегидрировании этилбензола на катализаторе $\text{Mg}_3(\text{MoO}_4)_2\text{-MgO}$ селективность по стиrolу достигает 96%. Реакции окислительного дегидрирования этилбензола на ванадийсодержащих катализаторах 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.

6. Природа оксидного носителя имеет фундаментальное значение в обеспечении восстанавливаемости и реакционной способности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в процессах окислительного дегидрирования углеводородов. В частности, прослеживается прямая связь между удельными дегидрирующими активностями минеральных носителей и оксиднованадиевых катализаторов на их основе: чем выше удельная активность исходного носителя в окислительном дегидрировании C_3H_8 и чем ниже температура начала восстановления синтезированного на его основе оксиднованадиевого катализатора, тем выше активность последнего в исследуемой реакции. Среди различных минеральных подложек (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и HY-цеолит) максимальной активностью в окислительном дегидрировании пропана обладает оксиднованадиевый катализатор на титаноксидной основе, а минимальной – катализатор на основе SiO_2 . На одном и том же оксидном носителе скорость окислительного дегидрирования пропана, выраженная в числах оборота, практически одинакова, как для изолированных, так и для полимеризованных поверхностных комплексов ванадия. Причем она не зависит ни от брэнстедовской кислотности, ни от восстанавливаемости VO_x -комплексов. Однако значения чисел оборота для изолированных и полимеризованных VO_x -форм на различных носителях ($\text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$) изменяются более чем на порядок. Это свидетельствует о том, что основной причиной различной активности нанесенных оксиднованадиевых образцов на различной минеральной основе является катион носителя, напрямую влияющий на реакционную способность мостиковой связи V-O-носитель (каталитически активный центр, степень основности которого определяется электроотрицательностью подложки).

7. Промотирование нанесенных оксиднованадиевых катализаторов щелочными добавками также дает положительный эффект в реакциях обычного и окислительного дегидрирования угле-

водородов, но только при использовании неосновных носителей. В этом случае наблюдается не только повышение селективности ванадийсодержащих катализаторов по продуктам дегидрирования, но зачастую и увеличение выхода последних. Эффективность влияния щелочных добавок на активность ванадийсодержащих катализаторов парциального окисления углеводородов возрастает пропорционально уменьшению значений их электроотрицательностей или радиусов их ионов ($Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$). Введение щелочных промоторов в нанесенные оксиднованадиевые системы приводит также к подавлению образования полимерных оксосоединений ванадия (V), способствуя формированию монованадатных комплексов, и увеличивает дисперсность фазы оксида ванадия (V) в обогащенных ванадием образцах; при высоких концентрациях Me_2O возможно также образование объемных ванадатов щелочных металлов. Кроме того, добавки щелочных промоторов в оксиднованадиевые системы способствуют удлинению и ослаблению прочности терминальных $V=O$ -связей в мономерных ванадатных структурах, но уменьшают восстанавливаемость ванадийсодержащих катализаторов.

8. Селективность нанесенных V-содержащих систем по продуктам окислительного дегидрирования можно также регулировать путем применения в качестве оксиданта более мягких, чем O_2 , окисляющих агентов (N_2O , CO_2). В частности, промотирующее влияние N_2O на селективность по пропилену связано с пониженной способностью N_2O , по сравнению с O_2 , реокислять VO_x -формы, что приводит к увеличению степени восстановления поверхности катализатора, т.е. к снижению количества активного решеточного кислорода на поверхностных VO_x -соединениях. Это благоприятствует преимущественному протеканию реакции селективного окисления C_3H_8 и не способствует образованию CO_x . Один из наиболее перспективных акцепторов водорода – нитробензол, в присутствии которого в процессе дегидрирования этилбензола одновременно образуются сразу два практически важных продукта – стирол и анилин.

9. Эффективность процесса окислительного дегидрирования углеводородов на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах зависит также и от способа подачи реагентов в реакционную систему. В частности, при циклических условиях ведения процесса окислительного дегидрирования C_3H_8 (т.е. попеременном восстановлении и реокислении катализатора обработкой пропаном и кислородом), длительная обработка оксиднованадиевых катализаторов на различных носителях (оксид алюминия, оксид титана, когель оксидов титана и алюминия и оксид кремния) углеводородом, способствует более высокой селективности по C_3H_6 , чем при одновременной подаче реагентов. При кратковременной обработке катализатора углеводородом в циклическом режиме, т.е. на

окисленном катализаторе, механизм дегидрирования является окислительным даже в отсутствие молекулярного кислорода (как и в случае окисленных алюмомолибденовых систем).

10. Окислительное дегидрирование алканов (этана, пропана) на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, как и на нанесенных оксидных Mo-содержащих композициях, протекает по механизму Марса-ван Кревелена, который предполагает стадийную адсорбцию пропана на кислородном центре с последующей десорбцией молекул воды и пропилена и дальнейшей адсорбцией молекулы кислорода на образующихся вакансиях для завершения каталитического цикла. Этому процессу в наибольшей степени способствует присутствие тетраэдрически координированных ионов ванадия, удельная активность которых сильно зависит от ближайшего окружения и поэтому может регулироваться изменением числа и природы соседних ионов. Для объяснения каталитической активности монованадатных центров предложены также два механизма, в которых первой стадией является активация пропана одиночной ванадильной группой ($O=V^V$), на которой происходит отщепление одного атома водорода и образование изопропоксидного радикала (или дирадикала), присоединяющегося к соседнему $V-O-V$ -, $V-O-Me$ - или $V^{IV}-OH$ -центру. Однако во всех вышеописанных механизмах практически не рассматривается возможность активации (отщепления первого атома водорода) молекулы алкана с помощью мостиковых связей $V-O$ -носитель, на что определенно указывают последние экспериментальные данные. При окислительном дегидрировании $n-C_4H_{10}$, 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 также два механизма окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на V_2O_5/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 $V^V/V^{IV}/V^{III}$, 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. 7. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 3. С. 84-93.
2. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 8. Структура поверхности окисленных алюмованадиевых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 4. С.42-49.
3. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 9. Структура и фазовый состав окисленных ванадийтитановых и ванадийциркониевых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. №4 . С.50-57.
4. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 10. Структура и фазовый состав окисленных ванадийсиликатных и ванадиймагниевого катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 5. С. 73-80
5. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 11. Влияние природы носителя на структуру поверхности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в окисленной форме // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. №5 . С.81-90.
6. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 12. Структура поверхности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в восстановленной форме // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 6. С.136-143.
7. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 13. Кислотно-основные свойства нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2007. № 6. С. 143-150.
8. *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. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 2. С.88-99.
9. *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. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 3. С.76-87.
10. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 16. Окислительное дегидрирование бутана, бутенов и этилбензола на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2008. № 4. С. 59-70.
11. *Akimoto M., Usami M., Echigoya E.* Carrier Effect on the Nature of V^{4+} and Active Oxygen Species in Vapor-Phase Oxidation of Butadiene over Supported Divanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. N 8. P. 2195-2199.
12. *Baiker A., Glinski M., Kijenski J., Sharma V.K., Wokaun A.* Potassium Promotion of Supported V_2O_5 Catalysts // J. Phys. Chem. 1986. V.90. N 17. P. 4217-4218.
13. *Mross W.-D.* Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1983. V. 25. N 4. P. 591-637.
14. *Bulushev D.A., Rainone F., Kiwi-Minsker L., Renken A.* Influence of Potassium Doping on the Formation of Vanadia Species in V/Ti Oxide Catalysts // Langmuir. 2001. V. 17. N 17. P. 5276-5282.

15. *Amano F., Yamaguchi T., Tanaka T.* Effect of Alkali-Ion-Doping on the Local Structure and Photocatalytic Properties of Alumina-Supported Vanadium Oxides // *Catal. Today*. 2007. V. 120. NN 1-2. P. 126-132.
16. *Calatayud M., Minot C.* Effect of Alkali Doping on a V_2O_5/TiO_2 Catalyst from Periodic DFT Calculations // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. N 17. P. 6411-6417.
17. *Martín C., Rives V.* V_2O_5/TiO_2 Oxidation Catalysts. I. Preparation and Characterization by XRD and IR Spectroscopy // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. N 2. P. 381-386.
18. *Martín C., Rives V.* V_2O_5/TiO_2 Oxidation Catalysts. II. Texture Properties // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. N 2. P. 393-398.
19. *Chimentão R.J., Herrera J.E., Kwak J.H., Medina F., Wang Y., Peden C.H.F.* Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde over Na-Promoted Vanadium Oxide Catalysts // *Appl. Catal. A*. 2007. V. 332. N 2. P. 263-272.
20. *Wang X., Wachs I.E.* Designing the Activity/Selectivity of Surface Acidic, Basic and Redox Active Sites in the Supported $K_2O-V_2O_5/Al_2O_3$ Catalytic System // *Catal. Today*. 2004. V. 96. N 4. P. 211-222.
21. *Concepción P., Bortela P., López-Nieto J.M.* Catalytic and FT-IR Study on the Reaction Pathway for Oxidation of Propane and Propylene on V- or Mo-V-Based Catalysts // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 278. N 1. P. 45-56.
22. *Ma H.-C., Wang Z.-L., Zhu W.-C., Jing S.-B., Ji D.-H., Wang G.-J.* Effect of Potassium Modification on Structure and Reactivity of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ for Isobutane Dehydrogenation to Isobutene // *Pol. J. Chem.* 2002. V. 76. N 12. P. 1733-1738.
23. *Galli A., López-Nieto J.M., Dejoz A., Vazquez M.I.* The Effect of Potassium on the Selective Oxidation of n-Butane and Ethane over Al_2O_4 -Supported Vanadia Catalysts // *Catal. Lett.* 1995. V. 34. NN 1-2. P. 51-58.
24. *Concepción P., Kuba S., Knözinger H., Solsona B., López Nieto J.M.* Effect of Potassium on the Structure and Reactivity of Vanadium Species in VO_x/Al_2O_3 Catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130. Part 1. P. 767-772.
25. *Grabowski R., Grzybowska B., Samson K., Słoczyński J., Stoch J., Wcisło K.* Effect of Alkaline Promoters on Catalytic Activity of V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane and in Isopropanol Decomposition // *Appl. Catal. A*. 1995. V. 125. N 1. P. 129-144.
26. *Grabowski R.* Kinetics of the Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadia/Titania Catalysts, Pure and Doped with Rubidium // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 270. NN 1-2. P. 37-47.
27. *Courcot D., Grzybowska B., Barbaux Y., Rigole M., Ponchel A., Guelton M.* Effect of Potassium Addition to the TiO_2 Support on the Structure of V_2O_5/TiO_2 and Its Catalytic Properties in the Oxidative Dehydrogenation of Propane // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92 (1). N 9. P. 1609-1617.
28. *Si-Ahmed H., Calatayud M., Minot C., Lozano Diz E., Lewandowska A.E., Bañares M.A.* Combining Theoretical Description with Experimental *in Situ* Studies on the Effect of Potassium on the Structure and Reactivity of Titania-Supported Vanadium Oxide Catalyst // *Catal. Today*. 2007. V. 126. NN 1-2. P. 96-102.
29. *Klisińska A., Samson K., Gressel I., Grzybowska B.* Effect of Additives on Properties of V_2O_5/SiO_2 and V_2O_5/MgO Catalysts. I. Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 309. NN 1-2. P. 10-16.
30. *Klisińska A., Loidant S., Grzybowska B., Stoch J., Gressel I.* Effect of Additives on Properties of V_2O_5/SiO_2 and V_2O_5/MgO Catalysts. II. Structure and Physicochemical Properties of the Catalysts and Their Correlations with Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 309. NN 1-2. P. 17-27.

□ 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. хи-
мической технологии твердого топлива
и экологии КузГТУ,
тел.: 8 (3842)58-60-39