

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

15. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНО- ВАНИДЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Данная статья является продолжением обзора [1], в котором были даны некоторые общие представления об активности нанесенных оксиднованидевых катализаторов в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов.

Наибольшее число из опубликованных работ по окислительному дегидрированию углеводородов было выполнено применительно к реакции окислительного дегидрирования пропана ввиду исключительной практической важности производства пропилена для технологии получения полимеров и промышленности органического синтеза. Поэтому настояще сообщение посвящено рассмотрению каталитических свойств оксиднованидевых катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования C_3H_8 .

Окислительное дегидрирование пропана на алюмованадиевых катализаторах. Наиболее подробно процесс окислительного дегидрирования пропана изучен на алюмованадиевых катализаторах [2-7]. При 450°C и общей объемной скорости подачи реакционной смеси ~ 75 см³/мин (26,7% пропана, 6,6% кислорода, остальное – гелий) степень превращения C_3H_8 на алюмованадиевом катализаторе достигает 26% при селективности по олефину – 70% [2]. При высоком содержании ванадия в $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ -системах в реакции образования пропилена активны как изолированные, так и полимеризованные тетраэдрически координированные формы V^{5+} . Но наивысшую селективность по C_3H_6 проявляет образец с максимальной дисперсностью тетраэдрически координированных изолированных и полимеризованных V^{5+} -содержащих соединений. Объемные фазы $AlVO_4$ и V_2O_5 обладают при этом низкой каталитической активностью [3]. В случае низкопропцентного $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ -образца (1,4 вес.% V), селективность по пропилену снижается с увеличением размера его частиц, причем зависимость се-

лективности по C_3H_6 от размера частиц связана с накоплением и его дальнейшим окислением пропилена внутри пор катализатора [4]. Падение селективности по пропилену обусловлено исключительно протеканием реакций горения пропилена до CO и CO_2 , тогда как селективному образованию C_3H_6 способствует только взаимодействие пропана с решеточным кислородом VO_x -структур. Анализ кинетической модели процесса предсказывает рост селективности по C_3H_6 с увеличением температуры, что объясняется более высокой энергией активации реакции образования C_3H_6 , чем реакции его горения [4].

С использованием изотопных меток Кондратенко и сотр. [5] попытались более детально исследовать особенности механизма образования C_3H_6 , CO и CO_2 при окислительном дегидрировании пропана на $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторе. Исследуемые катализаторы содержали как высокодиспергированные, так и полимеризованные VO_x -формы, а также объемную фазу V_2O_5 . Было выяснено, что образование пропилена происходит преимущественно через окислительное дегидрирование пропана за счет решеточного кислорода VO_x -форм, тогда как дальнейшее неселективное окисление C_3H_6 инициируется разрывом C–C-связи в его молекуле также с участием решеточного кислорода катализатора. Это приводит к появлению формальдегида в качестве побочного продукта, который затем окисляется до CO и CO_2 . Найдено, что CO_x на алюмованадиевых катализаторах образуются как вблизи кислотных центров поверхности носителя, так и на поверхности VO_x -структур. Установлено, что начальная стационарная селективность по C_3H_6 , экстраполированная к нулевой конверсии пропана, в зависимости от природы VO_x -форм падает в ряду: смесь объемного V_2O_5 и полимеризованного VO_x > полимеризованный VO_x > высокодиспергированный VO_x . Селективность по C_3H_6 на образцах, содержащих VO_x -формы и объемный V_2O_5 , быстро снижается с увеличением степени конверсии C_3H_8 . Низкая селективность по C_3H_6 у высокодиспергированных VO_x -форм объясняется тем, что они не полностью

покрывают поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающую кислотными свойствами. Это приводит к тому, что на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит наиболее прочная адсорбция C_3H_8 с дальнейшим его окислением; высокодиспергированные VO_x -формы проявляют в этом окислении самую низкую активность [5].

В последние годы большую популярность получили методы так называемой *operando* спектроскопии. Термин *operando* был предложен для комплексных методик, в которых измерения катализической активности одновременно сочетаются с *in situ* характеризацией состояния катализатора в процессе реакции с помощью различных спектральных методов (ИКФП-, КР-, РФЭ-спектроскопия и др.). Это позволяет получить более надежную информацию о природе активных центров исследуемого катализатора и механизме реакций, протекающих на его поверхности. Кортезом и Баньяресом [6] с помощью методики, сочетающей регистрацию *in situ* КР-спектров и измерение каталитической активности образцов, показано, что структура алюмованадиевого катализатора, находящегося в условиях окислительного дегидрирования пропана, близка к той, которая имеет место в его дегидратированном состоянии с весьма умеренной степенью восстановления. Степень восстановления $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образца сильно зависит от соотношения $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ в подаваемом сырье. При этом полимерные оксиднованадиевые структуры обладают большей восстанавливаемостью, чем изолированные ванадатные формы. Уменьшение количества полимерных структур приводит лишь к незначительному снижению общей конверсии C_3H_8 , но не оказывает заметного влияния на селективность по пропилену. Удаление части V=O -связей также не влияет на активность и селективность $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора. Иными словами, наличие или отсутствие V=O - и V-O-V -связей не может быть определяющим фактором для исследуемой реакции. Поэтому активным центром в реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 на алюмованадиевом катализаторе, по мнению авторов [6], должен быть одиночный монованадатный центр (VO_4). Группой голландских исследователей [7] путем комбинации методов *operando* Раман-ГХ и анализа промежуточных продуктов реакции на установке MultiTRACK (Multiple Transient Analysis of Catalytic Kinetics) недавно были получены новые важные результаты, касающиеся взаимодействия пропана с поверхностью $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в процессе окислительного дегидрирования пропана в пропилен. Как и в работе [6], было показано, что в условиях реакции данный катализатор находится преимущественно в окисленном состоянии, причем стабильные интермедиаты и углеродистые отложения на его поверхности не регистрируются. В отсутствие O_2 катализатор восстанавливается пропаном, и при этом могут наблюдаться две формы

углеродистых отложений, размер частиц которых возрастает с повышением температуры реакции. Первая форма имеет более алифатический характер и образуется при низких температурах, вторая – более графитизированная и характерна для более высоких температур. На основании анализа профилей кривых выхода CO_2 при окислении этих углеродистых отложений был сделан вывод о том, что с ростом температуры процесса и увеличением отношения $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ возрастает количество и стабильность углеродистых структур. Авторы [7] пришли к заключению, что в реакциях превращений C_3H_8 участвуют два типа кислорода: 1) высокореакционноспособный кислород внешних поверхностных слоев, приводящий к образованию, главным образом, CO_2 , и 2) «катализитический» кислород, связанный с фазой оксида ванадия. С повышением температуры реакции и/или отношения $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ возрастает степень участия кислорода, связанного с фазой оксида ванадия, что приводит к увеличению селективности процесса по пропилену [7].

Окислительное дегидрирование пропана на алюмованадиевых катализаторах, модифицированных оксидами переходных металлов. Восстановляемость и каталитические свойства активных VO_x -структур в реакции окислительного дегидрирования пропана можно в значительной степени улучшить путем введения в нанесенные на алюмооксидную основу ванадийсодержащие системы Ме-оксидных промоторов (Ме = Mo, W, Cr, Zn и др. или их комбинаций) и формирования на поверхности Al_2O_3 диспергированных бинарных V-Ме-оксидных композиций [8,9,11-18]. Так, группой ученых из Калифорнийского университета (г. Беркли) [8] изучено окислительное дегидрирование C_3H_8 на катализаторе, представляющем собой оксид ванадия, диспергированный на оксиде алюминия, предварительно покрытом полимолибдатным монослоем (4,8 Мо/нм²), т.е. V_2O_5 на поверхности алюмомолибденовой основы. Значения скорости реакции дегидрирования и селективности на этом катализаторе были сопоставлены с аналогичными данными для оксиднованадиевых структур, диспергированных на оксиде алюминия, но не промотированных молибденом. Скорость реакции окислительного дегидрирования, отнесенная к 1 г катализатора, в случае оксида ванадия на оксиде алюминия, покрытом MoO_x , в 1,5-2 раза выше, чем на $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце с аналогичным содержанием ванадия. Более высокая активность $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, связана с более высокой восстанавливаемостью ванадийсодержащих соединений, образующихся при замещении связей $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$ на $\text{V}-\text{O}-\text{Mo}$ [8,11]. Однако такое замещение имеет место только при низких поверхностных концентрациях ванадия; при высоких его концентрациях модифицирование катализаторов молибденом приводит к тому, что превалирующие в поливанадатах $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -структуры за-

мещаются на менее реакционноспособные V-O-Mo-структуры. Это способствует меньшей восстанавливаемости образцов и снижению их активности в реакции окислительного дегидрирования [11]. Данные КР-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях [11] указывают на то, что формирование диспергированных бинарные Mo-V-O-структур из поливанадатов происходит независимо от порядка введения MoO_x в состав $\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора (до или после нанесения VO_x). Согласно результатам работ [13,18], ниже уровня монослойного покрытия Al_2O_3 -носителя ($\text{Mo}+\text{V}$)-слоем диспергированные оксиднованадиевые и оксидномолибденовые структуры располагаются на поверхности оксида алюминия, не взаимодействуя друг с другом. Но выше этого уровня оксиднованадиевые и оксидномолибденовые соединения реагируют друг с другом с образованием смешанной Mo–V–(Al)–O-фазы, природа которой зависит от условий приготовления. В частности, в зависимости от состава и температуры прокаливания образцов образуются фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ или AlVMoO_7 . Отмечается [18], что указанные структуры характерны и для ненанесенных (объемных) Mo-V-Al-O-образцов. При относительно низких степенях покрытия смешанные Mo-V-O-фазы распределяются по поверхности носителя в виде отдельных оксидов, чему, по-видимому, также способствуют условия проведения реакции окислительного дегидрирования углеводородов [13,18]. Данные температурно-программированной реакции адсорбированного CH_3OH свидетельствуют о довольно высокой окислительно-восстановительной активности нанесенных Mo-V-катализаторов, которая может быть обусловлена присутствием поверхности фазы AlVMoO_7 [18]. Наличие промежуточного слоя MoO_x приводит к повышению селективности ванадийсодержащих катализаторов по алкенам за счет торможения скоростей горения пропана и пропилена относительно скорости окислительного дегидрирования пропана. При 613 К отношения констант скоростей реакций окисления C_3H_8 и C_3H_6 к константе скорости окислительного дегидрирования пропана (k_2/k_1 и k_3/k_1) на модифицированном молибденом катализаторе ($\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) в три раза меньше, чем на $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце. Согласно результатам Янга и сотр. [11], изменение последовательности нанесения компонентов в бинарных Mo-V-катализаторах не приводит к значительным изменениям структуры и скоростей каталитических реакций, что свидетельствует о том, что два активных компонента очень тесно связаны друг с другом. Однако последовательность нанесения компонентов влияет на селективность каталитических реакций и скорость восстановления образцов. Это означает, что часть компонента, нанесенного последним, связывается с носителем, но не взаимодействует с другим нанесенным компонентом на поверхности катализа-

тора [11]. Добавки WO_x к алюмованадиевым системам ведут себя аналогично добавкам MoO_x , способствуя повышению выхода C_3H_6 в реакции окислительного дегидрирования пропана [12]. Хотя сами модификаторы MoO_x и WO_x относительно инертны, они, по-видимому, способствуют улучшению адсорбции C_3H_8 в ходе реакции его окислительного дегидрирования. Данные ТПВ и КР-спектроскопии показывают [12], что эти добавки покрывают кислотные центры поверхности носителя, но не взаимодействуют с поверхностным оксидом ванадия (V).

Аналогичным образом в работах [9,11,12] изучены состав и структура поверхности бинарных оксидов, состоящих из CrO_x и VO_x , диспергированных на оксиде алюминия, а также их влияние на скорость и селективность процесса окислительного дегидрирования пропана. Результаты этих исследований были затем сопоставлены с соответствующими показателями алюмохромовых и алюмованадиевых систем. Ранее [10] при исследовании $\text{VO}_x\text{-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композиций с суммарной концентрацией $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 20$ вес.%, приготовленных смешением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ванадий- и хромсодержащими компонентами в кислой [V_2O_5 -гидрат + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$], нейтральной [V_2O_5 -гидрат + $\text{Cr}(\text{OH})_3$] и щелочной [NH_4VO_3 + $\text{Cr}(\text{OH})_3$] средах (с последующими сушкой при 100°C и прокаливанием при 450°C полученных смешанных композиций на воздухе), было показано, что на поверхности этих катализаторов, наряду с фазами V_2O_5 , Cr_2O_3 и твердым раствором ионов Cr^{6+} в решетке V_2O_5 , образуются также фазы пириванадата и метаванадата хрома и, вероятно, фаза поливанадатов хрома (в кислой среде). Янгом и др. [9,11] показано, что нанесение VO_x на эквивалентный моносвой CrO_x на оксиде алюминия приводит при последующей термообработке к образованию поверхности соединений типа CrVO_4 с сопутствующим восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} ; автовосстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит также и при нанесении CrO_x без добавок VO_x. В отличие от MoO_x и WO_x, поверхностный CrO_x-модификатор более активен в активации пропана, чем поверхностный оксид ванадия, но при этом хромоксидный промотор обладает более низкой селективностью в реакции образования пропилена [12]. Согласно [11], нанесение CrO_x на алюмованадиевую основу способствует образованию более реакционноспособных доменов VO_x, чем в случае VO_x/Al₂O₃-системы при аналогичной поверхности концентрации ванадия. Замещение V-O-Al- или V-O-V-структур на V-O-Cr-структуры приводит к повышению восстанавливаемости и росту каталитической активности VO_x-комплексов. Это также способствует их более высокой селективности по пропилену (за счет подавления вторичных реакций горения C₃H₈, превалирующих в случае системы VO_x-Al₂O₃, а также вследствие ингибирования реакций горения C₃H₈, приводящих к низкой селективности по ал-

кенам в случае $\text{CrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов) [12]. На структуру и свойства $\text{CrO}_x\text{-VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов оказывает заметное влияние порядок нанесения хрома на алюмованадиевую основу. В работе [9] с помощью ИК-спектров адсорбированного при 153 К НО была оценена относительная плотность оксида алюминия и ионов V^{5+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} на поверхности указанных катализаторов, что позволило зафиксировать различия поверхностного состава $\text{VO}_x/\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{CrO}_x/\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов. Первый из этих образцов более обогащен VO_x относительно CrO_x , по сравнению со вторым, что отражается на его активности и селективности при окислительном дегидрировании пропана. В частности, наивысшая дегидрирующая активность и селективность по пропилену наблюдается для $\text{VO}_x/\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, в котором поверхность обогащена VO_x , а концентрация ионов Cr^{6+} – сравнительно низкая [9].

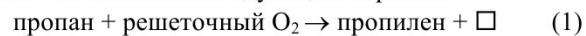
Позднее в работах Гуэррero-Переза и др. [14,15] было изучено внедрение вольфрама в поверхностную структуру нанесенных на оксид алюминияnanoструктурных V-O -, Mo-O - и Mo-V-O -катализаторов и его влияние на катализические свойства данных систем в реакции окислительного дегидрирования пропана. Найдено [14], что структура Mo-V-W-O -катализаторов отличается от их бинарных составляющих присутствием в W-содержащих системах восстановленных структур, диспергированных на поверхности носителя. Такие структуры отсутствуют в Mo-V-O -катализаторах, что указывает на то, что вольфрам действует как структурно-химический промотор. Результаты *in situ* ИКФП-спектроскопии свидетельствуют о том, что в условиях реакционной среды (пропан + кислород) Mo-V-W-O -катализатор способен активировать оксопревращения пропана; при этом в газовой фазе регистрируются продукты окислительного дегидрирования пропана, тогда как на поверхности катализаторов детектируются соединения оксигенатного типа [14]. В последующей работе [15] теми же авторами исследована активность $\text{Mo-V-W-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов с различным суммарным содержанием нанесенных компонентов и различными атомными соотношениями переходных металлов. Наилучшие показатели по выходу пропиlena были достигнуты, когда в качестве преобладающих структур на поверхности катализатора присутствовали комбинации Mo-W и V-W [15].

Еще более сложная система ($\text{VCrMnWO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) изучена в работе Кондратенко и др. [16]. Авторы [16] установили, что наиболее селективным катализатором для окислительного дегидрирования пропана в экспериментах с высокой производительностью по олефинам является образец состава $\text{Mn}_{0,18}\text{V}_{0,3}\text{Cr}_{0,23}\text{W}_{0,26}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты экспериментов в нестационарном режиме и измерения спектров в УФ- и видимой областях показали, что реакции селективного и несес-

ективного окисления C_3H_8 протекают на одних и тех же активных центрах поверхности (т.е. на решеточном кислороде). Образование CO_x происходит почти исключительно через последовательное окисление пропилена, в котором участвуют как решеточный, так и адсорбированный кислород; причем адсорбированные формы кислорода, играющие, в целом, незначительную роль в общем процессе, ответственны за образование CO . Обнаружено, что образование CO_2 заметно возрастает в случае, если в исходном сырье присутствует пропилен. Оптимальные показатели процесса достигаются, если его осуществляют при низких парциальных давлениях кислорода, высоких температурах и одновременной подаче сырья в реакционную зону с соотношением пропан/кислород = 2. Селективность по пропилену может быть также заметно улучшена в случае проведения реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 в циклическом режиме, когда подача пропана в реакционную зону чередуется с подачей воздуха [16].

Селективность алюмованадиевых катализаторов по пропилену можно повысить и при модификации их ионами цинка [17]. Однако это может быть достигнуто только с помощью методов «истинного» соосаждения, которые обеспечивают возможность взаимодействия аморфных ванадатов цинка с поверхностью оксида алюминия. «Сухая» пропитка алюмованадиевых систем растворами нитрата цинка способствует, генерированию, в основном, частиц ZnO , осаждающихся на внешней поверхности материала, а обычные методы соосаждения (с последующим выпариванием раствора) приводят к нежелательному образованию объемных кристаллических ванадатов [17].

Окислительное дегидрирование пропана в присутствии ванадийсодержащих катализаторов на других подложках: влияние природы носителя. Как структура поверхностных соединений ванадия в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, так и их активность в реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 , во многом зависят от природы носителя, используемого для их приготовления. Окислительное дегидрирование пропана на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -катализаторах подчиняется практически тем же закономерностям, что и в случае алюмованадиевых систем. Как и в $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, изолированные оксиднованадиевые структуры на ванадийциркониевых образцах более селективны в реакции образования C_3H_6 , чем поливанадаты и объемные соединения ванадия; при этом в ходе реакции VO_x/ZrO_2 -катализаторы медленно дезактивируются (вследствие образования ZrV_2O_7), что заметно снижает уровень их активности, но не влияет на профиль активность-селективность [19]. Согласно Де и Кунзу [20], механизм реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -образцах может быть записан следующим образом:



$2 \square + \text{газообразный O}_2 \rightarrow \text{решеточный O}_2$ (2), где \square представляет собой кислородную вакансию в решетке катализатора. Поэтому показатели восстановляемости и реокисляемости катализатора, в свою очередь, зависящие от энергии связи кислорода с его поверхностью, являются важнейшими факторами, определяющими активность V_2O_5/ZrO_2 -образцов в реакции окислительного дегидрирования пропана. Данные температурно-программированного окисления показывают, что реокисление V_2O_5/ZrO_2 -катализаторов протекает при значительно меньшей температуре, чем их восстановление. Легкая реокисляемость катализаторов указывает на то, что стадия 2 в вышеприведенном механизме вряд ли является лимитирующей. Авторы [20] делают вывод, что лимитирующей стадией в процессе окислительного дегидрирования пропана на ванадийциркониевых катализаторах является удаление решеточного кислорода (стадия 1), что согласуется с моделью окислительного дегидрирования, предложенной Ченом и др. [21]. Наивысшая дегидрирующая активность (выраженная в числах оборота) наблюдается для V_2O_5/ZrO_2 -катализатора с поверхностной плотностью нанесенного оксида $\sim 5 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$. Установлено [20], что поливанадаты, которые восстанавливаются и реокисляются намного легче, чем монованадаты и объемные фазы, проявляют и более высокую активность в окислительном дегидрировании пропана. Повышенная активность поливанадатов обусловлена целым рядом различных факторов: энергией связи кислорода, диффузионными ограничениями, степенью восстановления и концентрацией подвижного кислорода. При этом максимальной активностью обладают поливанадаты, имеющие промежуточную степень восстановления (промежуточные значения отношений H/V), что указывает на необходимость достижения оптимальной степени восстановления катализатора с тем, чтобы добиться высокой дегидрирующей активности. Селективность в процессе окислительного дегидрирования пропана в пропилен на VO_x/ZrO_2 -катализаторах возрастает с увеличением степени покрытия поверхности носителя оксидом ванадия, выходя на насыщение при поверхностных концентрациях V_2O_5 , превышающих уровень монослойного покрытия. Пониженная селективность низкопроцентных ванадийциркониевых катализаторов, вероятно, обусловлена наличием у них «свободной» (т.е. не занятой нанесенным оксидом ванадия) поверхности носителя, т.к. при одной и той же степени конверсии объемный ZrO_2 проявляет меньшую селективность по пропилену, чем объемный V_2O_5 . Поскольку, согласно данным по термодесорбции CO_2 , основность чистого ZrO_2 значительно выше, чем оксиднованадиевого катализатора на его основе, можно сделать вывод, что основность VO_x/ZrO_2 -образцов не является решающим фактором, определяющим их селективность в реакции

окислительного дегидрирования C_3H_8 [20].

На поверхности оксидов кремния VO_x -комpleksы более селективны в окислительном дегидрировании C_3H_8 , чем на поверхности $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов, что объясняется различиями в кислотных свойствах SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ [22]. Так, SiO_2 -носители стабилизируют VO_x -образования в высокодиспергированном состоянии при более высоких концентрациях ванадия, чем это имеет место на оксиде алюминия. Однако полное покрытие поверхности Al_2O_3 высокодиспергированными VO_x -комплексами позволяет добиться высокой селективности по пропилену и при проведении процесса на $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторах. Вместе с тем, повышенной селективностью в окислительном дегидрировании пропана обладают лишь VO_x/SiO_2 -катализаторы с относительно низким содержанием V_2O_5 (< 10 вес.%), которые характеризуются более высокой концентрацией изолированных ионов ванадия. На полимеризованных ионах ванадия, преобладающих в образцах с высокой концентрацией V_2O_5 , с большей интенсивностью протекает консективная реакция окисления образующегося пропилена до CO_x [23].

Селективность V-Si-содержащих систем (VO_x/SiO_2 , $VO_x/MCM-41$, $VO_x/MCM-48$) по C_3H_6 можно также регулировать путем применения в качестве оксиданта альтернативного окисляющего агента (N_2O) [22,24]. 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 в поверхностных VO_x -соединениях. Это благоприятствует преимущественному протеканию реакции селективного окисления C_3H_8 и не способствует образованию CO_x [22]. Как показали результаты изотопных экспериментов по определению выхода продуктов в зависимости от времени реакции [24], при активации с помощью O_2 на поверхности восстановленных VO_x -комплексов в большом количестве образуются адсорбированные (нерешеточные) формы кислорода, участвующие в реакциях полного окисления до CO_2 и CO . В присутствии же N_2O , по мнению авторов [24], этого не происходит.

В реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 на V/MgO -катализаторах наивысшие значения активности и селективности наблюдаются в случае, если на поверхности контактов присутствуют изолированные искаженные тетраэдры VO_4 (для получения максимальной активности катализатор должен содержать 45% V_2O_5). При этом существует тесная взаимосвязь между степенью восстановления ионов V^{5+} в искаженных тетраэдрах VO_4 и каталитической активностью V/MgO -композиций [25].

В случае V/TiO_2 -катализатора, из различных $V^{5+}O_x$ -форм, присутствующих на его поверхности,

наиболее активными в реакции окислительного дегидрирования пропана также являются изолированные формы, которые восстанавливаются пропаном до VO^{2+} уже при комнатной температуре [26]. Далее в порядке уменьшения активности следуют полимеризованные VO_x -структуры и затем – кристаллы V_2O_5 . Это, по мнению Брюкнера и Кондратенко [26], свидетельствует о том, что наиболее активными связями в исследуемой реакции являются связи V-O-Ti, а не V-O-V, что подтверждает гипотезу других авторов [6,27] об участии в каталитическом окислительно-восстановительном цикле, в первую очередь, связей V-O-носитель, по крайней мере, в случае низконконцентрированных нанесенных оксидновандиевых систем. Несмотря на то, что все три спектральных метода, задействованные в работе [26] (ЭПР-спектроскопия, КР-спектроскопия, спектроскопия в УФ- и видимой областях), ясно указывают на постепенное увеличение степени восстановления ионов V^{5+} до ионов V^{4+} по мере роста температуры реакции (при постоянном отношении $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$) или при повышении отношения $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ (при постоянной температуре), никакой дезактивации катализатора при этом не наблюдалось. Наоборот, отмечалось лишь повышение селективности по пропилену. Вопреки распространенной в литературе точки зрения о превалирующей роли ионов V^{5+} в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов, такой результат свидетельствует о том, что и четырехвалентные V-центры активны и селективны в исследуемой реакции. Более того, данные ЭПР- и КР-спектроскопии показывают, что не только ионы ванадия, но и сам оксиднитановый носитель восстанавливается в процессе реакции, причем даже в большей степени, чем в отсутствие соединений ванадия на его поверхности. Предполагается, что повышенная восстанавливаемость оксиднитанового носителя V/TiO_2 -катализаторов может быть причиной их более высокой активности в реакциях окисления углеводородов, по сравнению с оксидновандиевыми системами, нанесенными на другие минеральные подложки [26].

К аналогичным выводам позднее пришли авторы работ [28,29], изучившие влияние природы носителя на свойства нанесенной фазы оксида ванадия (V) путем оценки параметров реакционной системы в процессе окислительного дегидрирования пропана. Детальному кинетическому анализу (с применением модели Марса-ван Кревелена, содержащей восемь параметров) были подвергнуты монослойные или почти монослойные катализаторы состава 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 4% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, приготовленные методом «сухой» пропитки. Установлено [28,29], что один и тот же каталитический цикл реализуется независимо от типа оксидного носителя. Однако скорость осуществления этого цикла на сравнительно легко восстанавливающемся TiO_2 -носителе, по-видимому,

намного выше, чем на менее склонной к восстановлению алюмооксидной подложке. Поэтому применение более восстанавливаемого TiO_2 -носителя в качестве подложки для оксидновандиевых систем способствует улучшению активности катализатора в реакциях окисления пропана и повышению выхода пропилен [29].

Результаты сравнительного исследования каталитического поведения V_2O_5 , нанесенного в количестве 4,7-5,3 вес.% на ряд минеральных носителей (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и HY-цеолит), в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен, полученные группой итальянских авторов [30], также указывают на фундаментальное значение природы оксидного носителя в обеспечении восстанавливаемости и реакционной способности оксидновандиевых катализаторов. В частности, прослеживается прямая связь между удельными дегидрирующими активностями исследуемых носителей и оксидновандиевых катализаторов на их основе. Обнаруженная авторами [30] антибатная зависимость между удельной активностью и температурой начала восстановления образцов свидетельствует о превалировании окислительно-восстановительного поведения оксидновандиевых катализаторов в рассматриваемой реакции. То есть, чем выше удельная активность исходного носителя в окислительном дегидрировании пропана и чем ниже температура начала восстановления синтезированного на его основе оксидновандиевого катализатора, тем выше активность последнего в исследуемой реакции. Максимальной дегидрирующей активностью обладал титансодержащий катализатор, а минимальной – катализатор на основе SiO_2 [30].

Иной точки зрения придерживаются Ходаков и сотр. [31], исследовавшие влияние природы минеральной подложки (Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 и ZrO_2) на каталитические свойства нанесенных VO_x -систем ($0,5$ - $15,0 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$). По их данным, с увеличением поверхностной концентрации ванадия начальные селективности по пропилену для всех нанесенных композиций возрастают, что коррелирует с ростом в этих образцах количества поливанадатов и постепенным снижением доли монованадатных структур и «свободных» (не покрытых ванадием) поверхностных центров носителя, способствующих реакциям горения. Скорости окислительного дегидрирования в пересчете на атом V достигают максимума в случае, когда VO_x -кластеры имеют некий промежуточный размер, обеспечивающий баланс между активностью поверхностных поливанадатов и их доступностью для реагентов. Для данной поверхностной концентрации ванадия тип VO_x -структур определяется характером взаимодействия оксида ванадия с носителем, но удельные скорости реакции (числа оборота) для VO_x -кластеров с определенной структурой от природы носителя, по мнению авторов [31], не зависят. В частности, относитель-

ные скорости реакций образования пропилена и последующего его окисления до CO_x не зависят ни от типа носителя, ни от поверхностной концентрации соединений VO_x или их структуры. При этом значения чисел оборота в реакции окислительного дегидрирования на поливанадатах близки аналогичным значениям для VO_x -центров в объемной фазе V_2O_5 . Авторы [31] делают вывод, что реакции окислительного дегидрирования и глубокого окисления пропана требуют аналогичных поверхностных VO_x -центров, и эти центры присутствуют как в составе островков поливанадатов, так и мелких кластеров V_2O_5 [31]. В последующей работе [32] была выявлена взаимосвязь между механизмом реакции окислительного дегидрирования пропана, скоростями восстановления катализаторов и электронными переходами, ответственными за край поглощения в электронных спектрах диспергированных оксидов металлов (VO_x , MoO_x , WO_x и NbO_x), состоящих преимущественно из двумерных островков поверхностных оксидов, нанесенных на Al_2O_3 , ZrO_2 и MgO . Скорости окислительного дегидрирования пропана (числа оборота) на исследуемых образцах возрастают параллельно с ростом скоростей восстановления нанесенных оксидов металлов водородом, но при этом дегидрирующая активность металлоксидных катализаторов с одинаковыми скоростями восстановления может значительно различаться. Так, несмотря на равенство скоростей восстановления водородом, ванадийсодержащие катализаторы значительно активнее, чем катализаторы на основе оксидов Мo. Независимо от природы активного оксида металла (VO_x , MoO_x , WO_x и NbO_x), скорости окислительного дегидрирования C_3H_8 монотонно возрастают по мере того, как энергия края поглощения спектров образцов в УФ-видимой области снижается, и более низким значениям энергий края поглощения соответствуют более высокие скорости окислительного дегидрирования пропана [32].

В подтверждение вышесказанного, недавние результаты Уочса и др. [27] показывают, что скорость окислительного дегидрирования пропана на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, выраженная в числах оборота, на одном и том же оксидном носителе практически одинакова, как для изолированных, так и для полимеризованных поверхностных комплексов ванадия. Причем она не зависит ни от бренстедовской кислотности, ни от восстанавливаемости VO_x -комплексов. Однако, в отличие от результатов Ходакова и сотр. [31], полученные авторами [27] значения чисел оборота для изолированных и полимеризованных VO_x -форм на различных носителях ($\text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 >> \text{SiO}_2$) изменились более чем на порядок. Это свидетельствует о том, что основной причиной различной активности является катион носителя, непрямую влияющий на реакционную способность мостиковой связи V-O-носитель (катализически

активный центр, степень основности которого определяется электроотрицательностью подложки). Этот новый взгляд на степень полимеризации и природу дегидрирующей активности оксиднованадиевых соединений на поверхности SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 применим и к другим нанесенным оксиднованадиевым системам (например, VO_x/CeO_2 , VO_x/TiO_2 , $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$), а также к родственным катализаторам на основе нанесенных оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) [27].

Влияние способа подачи реагентов. Эффективность процесса окислительного дегидрирования пропана в пропилен на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах зависит также и от способа его проведения, например, в зависимости от способа подачи реагентов в реакционную систему [33,34]. При циклических условиях ведения процесса (т.е. попаременном восстановлении и реокислении катализатора обработкой пропаном и кислородом), в случае длительного времени обработки оксиднованадиевых катализаторов на различных носителях (оксид алюминия, оксид титана, когель оксидов титана и алюминия и оксид кремния) углеводородом, селективность по C_3H_6 выше, чем при одновременной подаче реагентов [33]. Но это обусловлено тем фактом, что при циклическом режиме подачи сырья реакция протекает скорее по механизму обычного дегидрирования, чем парциального окисления. 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 [35]). Хотя степени превращения в этом случае превышают 20%, улучшение селективности по пропилену здесь незначительно, по сравнению с режимом одновременной подачи реагентов. К аналогичному выводу пришли и греческие авторы [34], показавшие, что в отсутствие газофазного O_2 в системе ($T = 400^\circ\text{C}$), в активации C_3H_8 участвует кислород поверхности катализатора (5% V_2O_5 -1,9% MgO/TiO_2), но образование пропилена и продуктов окисления происходит с практическими теми же значениями селективностей, что и при одновременной подаче реагентов [34]. В присутствии катализаторов на основе оксида ванадия, диспергированного внутри высокоповерхностного силикагеля или нанесенного на поверхность оксида кремния, начальная степень конверсии пропана, была выше, чем в случае алюмованадиевых и ванадийтитановые системы. Более того, ванадийсиликатные образцы обеспечивали и больший прирост селективности по пропилену при циклическом осуществлении процесса, по сравнению с $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -катализаторами, что объясняется особенностями структуры соединений ванадия, образующихся на поверхности SiO_2 [33].

Механизмы окислительного дегидрирования пропана в пропилен на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах. Окислительное дегидрирование пропана на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах так же, как и в случае нанесенных оксидных Mo-содержащих композиций, может быть описано в рамках механизма Марса-ван Кревелена [21,32]. Указанный механизм 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 (рис. 1).

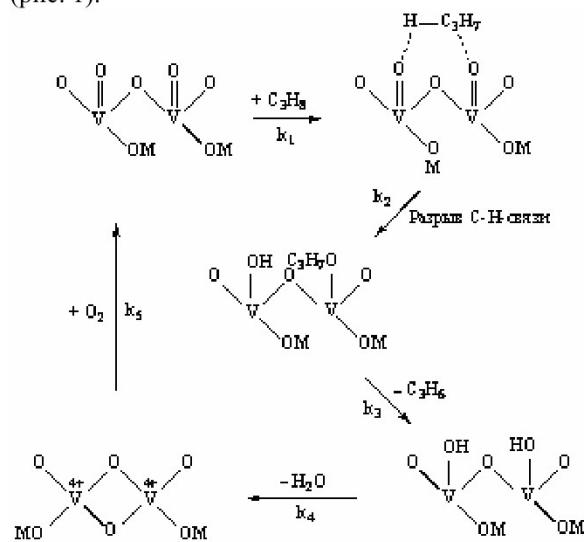


Рис. 1. Механизм Марса-ван Кревелена для окислительного дегидрирования пропана на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах [21,32].

Скорость превращения пропана на кластерах VO_x лимитируется разрывом первой С–Н-связи метиленовой группы в молекуле C_3H_8 . На стадии активации С–Н-связи участвуют два решеточных атома кислорода, и каждый из них передает один электрон либо одному металлическому центру (что приводит к двухэлектронному восстановлению: $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$), либо двум металлическим центрам (каждый из которых подвергается одноэлектронному восстановлению: $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$).

Данные квантово-химического моделирования, подтвержденные экспериментальными измерениями, показывают [32], что маршрут одноэлектронного восстановления энергетически более выгоден. В результате передачи двух электронов от решеточных атомов кислорода к двум металлическим центрам образуется переходный комплекс в виде *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -группы на одном решеточном атоме кислорода и OH-группы – на другом.

Необходимость наличия именно двух атомов V для стабилизации переходного комплекса и образования продуктов в лимитирующей стадии процесса позволяет объяснить более низкие зна-

чения скоростей окислительного дегидрирования на небольших кластерах оксида ванадия (V), таких как монованадаты, одноэлектронное восстановление атомов ванадия в которых в ходе цикла окислительного дегидрирования менее вероятно. Аналогичный по существу механизм применительно к поверхности (010) V_2O_5 был также предложен Редферном и др. [36] на основе квантово-химических расчетов с использованием функционала гибридной плотности. Вместе с тем, указанный механизм не позволяет объяснить наличие каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования пропана у монованадатных центров, характерных для низкоконцентрированных ванадийсодержащих катализаторов.

Для преодоления этого противоречия Ченг и сотр. [37] с помощью квантово-химического метода DFT (на базисе B3LYP) рассчитали модельную поверхность оксиднованадиевого катализатора, в качестве которой был выбран кластер V_4O_{10} , достаточно хорошо имитирующий поверхность плоскости (001) V_2O_5 .

Расчеты показали, что лимитирующей стадией рассматриваемого процесса является отщепление атома водорода с помощью ванадильной ($\text{V}=\text{O}$) группы с образованием *изо*-пропильного радикала, который присоединяется к соседнему V-O-V-центру. Затем этот адсорбированный *изо*-пропил превращается в конечный продукт – пропилен – по механизму *a*-гидридного элиминирования с образованием H_2O .

Найдено, что образующаяся вода (присоединенная к V^{III} -центру) достаточно стабильна и не десорбируется сразу в виде отдельной молекулы. Ее десорбция индуцируется только после присоединения молекулы газообразного O_2 к V^{III} -центру, что резко снижает энергию координационной связи H_2O с 37,8 до 12,9 ккал/моль.

Дальнейшие превращения молекулы O_2 приводят к образованию циклического VO_2 -пероксида, который активирует С–Н-связь второй молекулы пропана с образованием второй молекулы пропилена (с более низким энергетическим реакционным барьером). Наконец, десорбция этой молекулы пропилена регенерирует исходный кластер V_4O_{10} .

Авторы [37] пришли к заключению, что во всех реакциях участвует кислород только ванадильных ($\text{V}=\text{O}$) групп, тогда как кислород мостиковых ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$) групп служит для стабилизации *изо*-пропилрадикального интермедиата. Поэтому для данного механизма (рис. 2) было предложено следующее название: механизм одноцентровой активации ионами ванадила, функционализации ванадийсодержащих групп и реокисления ионов ванадия (SS-VAFR). Указанный SS-VAFR-механизм реализуется в процессе окислительного дегидрирования пропана на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах в случае, если на поверхности последних присутствуют только моно-

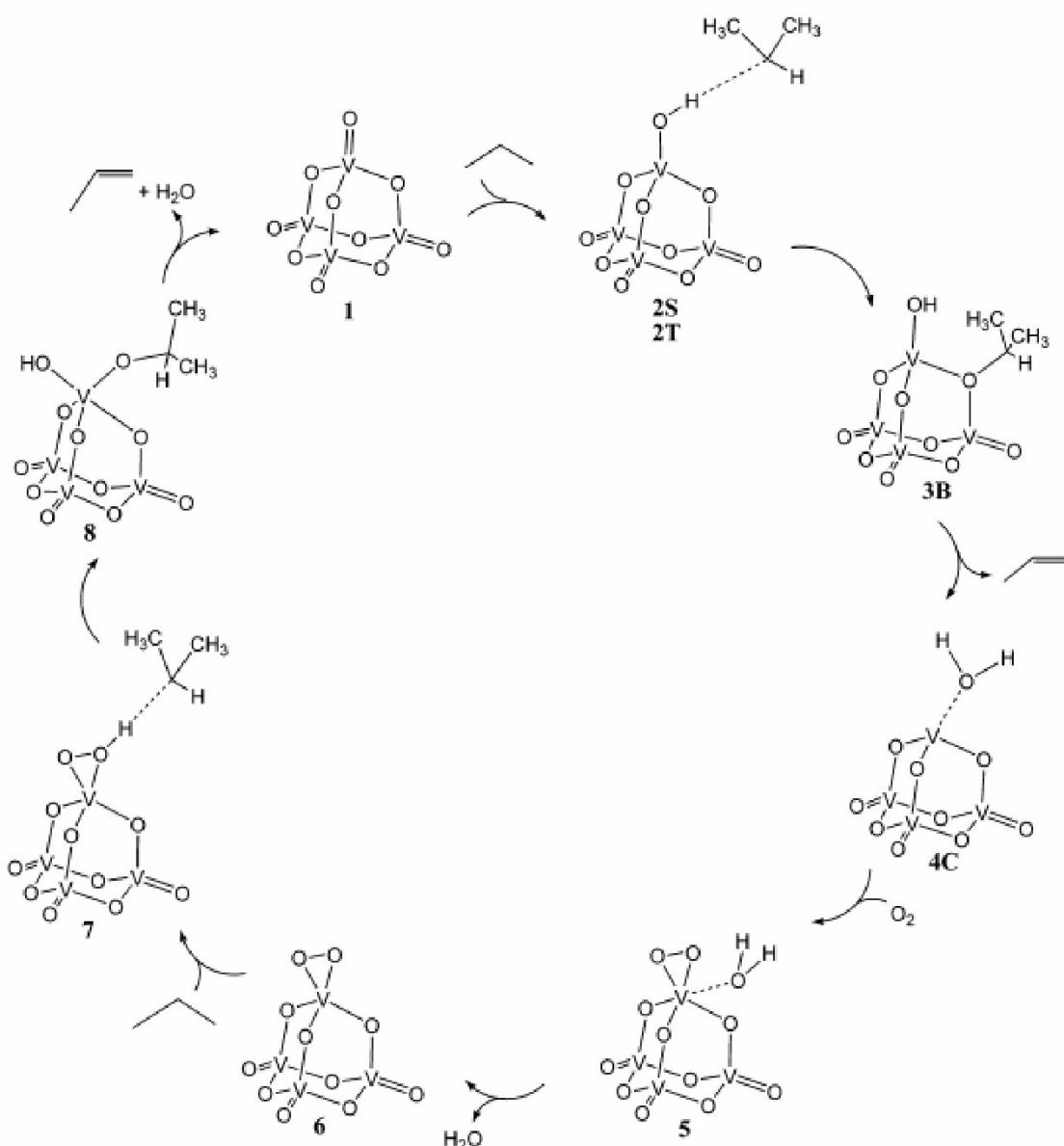


Рис. 2. Каталитический цикл окислительного дегидрирования пропана в рамках механизма одноцентровой активации ионами ванадила, функционализации ванадийсодержащих групп и реокисления ионов ванадия (SS-VAFR) [37].

ванадатные (VO_4) группы [37].

Еще один механизм окислительного дегидрирования пропана на монованадатных центрах недавно был предложен Розаньской и др. [38] применительно к реакции на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторах.

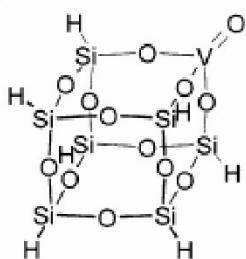


Рис. 3. Модельный кластер ванадилзамещенного силесеквиоксана [38].

В качестве модели мономерных оксиднованадиевых соединений на поверхности оксида кремния был выбран кубический силесеквиоксан ($\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$), в котором одна Si-H-группа замещена ванадильной (O=V^{IV})-группой, что приводит к образованию дирадикального интермедиата, в котором пропильный радикал связан с HO-V^{IV}-центром. После этого через механизм повторного присоединения пропила формируется промежуточный алcoxид или спирт, связанный с поверхностным центром $\text{V}^{III}(\text{OSi})_3$, из которого может

По аналогии с другими катализаторами, содержащими переходные металлы с оксосвязями, авторы [38] считают, что начальной стадией активации C-H-связи является отщепление водорода ванадильной (O=V^{IV})-группой, что приводит к образованию дирадикального интермедиата, в котором пропильный радикал связан с HO-V^{IV}-центром. После этого через механизм повторного присоединения пропила формируется промежуточный алcoxид или спирт, связанный с поверхностным центром $\text{V}^{III}(\text{OSi})_3$, из которого может

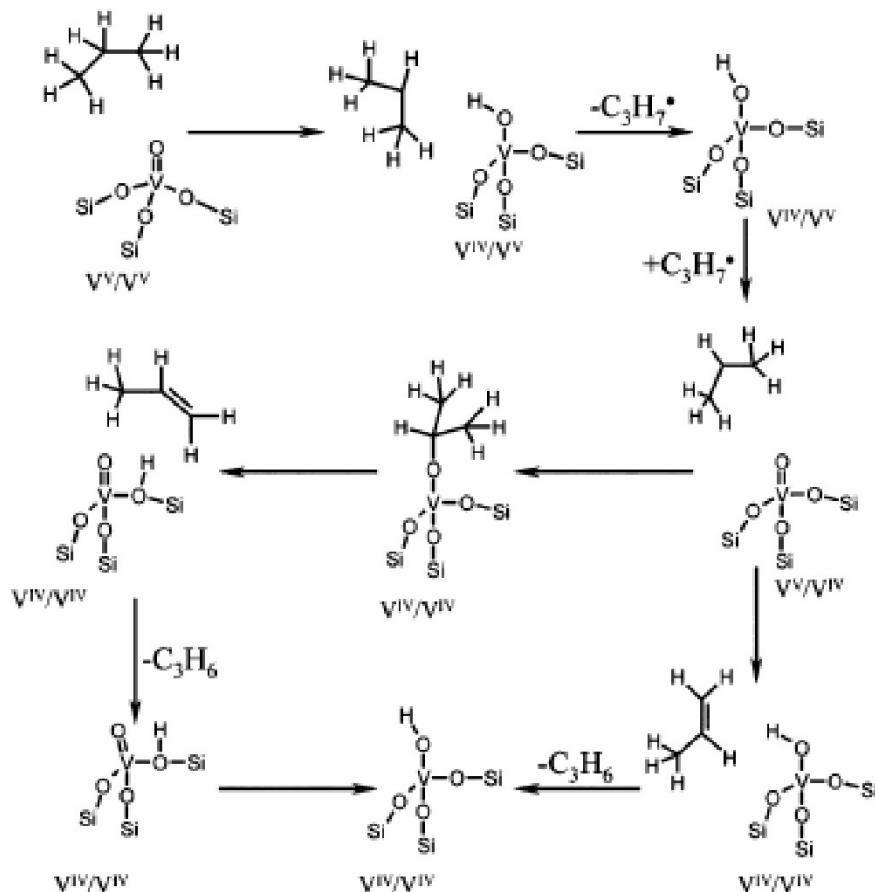


Рис. 4. Механизм реакции окислительного дегидрирования пропана на двух кооперативных монованадатных активных центрах [38].

образоваться пропилен. Пропилен напрямую получается также и при отщеплении второго атома водорода от дирадикального интермедиата. Десорбция пропильных радикалов приводит к стационарной концентрации пропила в газовой фазе, оставляя при этом на поверхности катализатора восстановленные HO-V^{IV}-центры.

Вследствие быстрого реокисления их концентрация намного меньше, чем концентрация O=V^V-центров.

Поэтому скорость образования пропилена после реадсорбции на O=V^V-центрах намного больше, чем скорость образования изопропилового спирта (или пропилена) после реадсорбции на HO-V^{IV}-центрах. Стадия генерации поверхностных пропильных радикалов при отщеплении первого атома водорода становится лимитирующей.

Расчеты показывают, что при 750 К кажущаяся энергия активации составляет 123 ± 5 кДж/моль, а константа скорости – около $0,26 \text{ c}^{-1}$, что находится в согласии с экспериментом [38]. Отщепление первого атома водорода, как и в SS-VAFR-механизме [37], происходит только на ванадильных O=V^V-центрах, тогда как отщепление второго атома водорода может происходить также и на мостиковых кислородных центрах V-O-Si-групп без изменения основных кинетических по-

казателей процесса. Схематически описанный механизм представлен на рис. 4.

Таким образом, анализ работ различных авторов позволяет сделать вывод, что единое мнение о механизме окислительного дегидрирования пропана в пропилен на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах в настоящее время в литературе отсутствует.

Большинство авторов склоняется в пользу механизма Марса-ван Кревелена, который включает диссоциативную адсорбцию пропана на двух ванадильных центрах (с промежуточным образованием изопропоксида на одном атоме ванадия и гидроксила – на другом) с последующей десорбцией пропилена и воды и реокислением восстановленных ионов ванадия.

Но для объяснения каталитической активности монованадатных центров предложены также два механизма, в которых первой стадией является активация пропана одиничной 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.

Следует отметить, что во всех предложенных механизмах практически не рассматривается воз-

можность активации (отщепления первого атома водорода) молекулы алкана с помощью мостико-вых связей V-O-носитель, на что определенно ука-зывают последние экспериментальные данные [6,26,27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrov I.Y., Trysunov B.G.* 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. № . С.
2. *Al-Zahrani S.M., Jibril B.Y., Abasaeed A.E.* Propane Oxidative Dehydrogenation over Alumina-Supported Metal Oxides // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. N 11. P. 4070-4074.
3. *Steinfeldt N., Müller D., Berndt H.* VO_x Species on Alumina at High Vanadia Loadings and Calcination Temperature and Their Role in the ODP Reaction // Appl. Catal. A. 2004. V. 272. NN 1-2. P. 201-213.
4. *Frank B., Dinse A., Ovsitser O., Kondratenko E.V., Schomäker R.* Mass and Heat Transfer Effects on the Oxidative Dehydrogenation of Propane (ODP) over a Low Loaded VO_x/Al₂O₃ Catalyst // Appl. Catal. A. 2007. V. 323. P. 66-76.
5. *Kondratenko E.V., Steinfeldt N., Baerns M.* Transient and Steady State Investigation of Selective and Non-Selective Reaction Pathways in the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Vanadia Catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. N 13. P. 1624-1633.
6. *Cortez G.G., Bañares M.A.* A Raman Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement // J. Catal. 2002. V. 209. N 2. P. 197-201.
7. *Mul G., Bañares M.A., Garcia Kortéz G., Van der Linden B., Khatib S.J., Moulijn J.A.* MultiTRACK and Operando Raman-GC Study of Oxidative Dehydrogenation of Propane over Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. N 20. P. 4378-4383.
8. *Dai H., Bell A.T., Iglesia E.* Effects of Molybdena on the Catalytic Properties of Vanadia Domains Supported on Alumina for Oxidative Dehydrogenation of Propane // J. Catal. 2004. V. 221. N 2. P. 491-499.
9. *Yang S., Iglesia E., Bell A.T.* Nature, Density, and Catalytic Role of Exposed Species on Dispersed VO_x/CrO_x/Al₂O₃ Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 6. P. 2732-2739.
10. *Takehira K., Hayakawa T., Ishikawa T.* Heterogeneous Catalysis in Liquid-Phase Oxidation of Olefins. II. Dependence of the Structure of Vanadium-Chromium Binary Oxide Catalyst for Oxidation of Cyclohexene on the Method of Preparation // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. N 6. P. 1685-1690.
11. *Yang S., Iglesia E., Bell A.T.* Oxidative Dehydrogenation of Propane over V₂O₅/MoO₃/Al₂O₃ and V₂O₅/Cr₂O₃/Al₂O₃: Structural Characterization and Catalytic Function // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 18. P. 8987-9000.
12. *Mitra B., Wachs I.E., Deo G.* Promotion of the Propane ODH Reaction over Supported V₂O₅/Al₂O₃ Catalyst with Secondary Metal Oxide Additives // J. Catal. 2006. V. 240. N 2. P. 151-159.
13. *Bañares M.A., Khatib S.J.* Structure-Activity Relationships in Alumina-Supported Molybdena-Vanadia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation // Catal. Today. 2004. V. 96. N 4. P. 251-257.
14. *Guerrero-Pérez M.O., Herrera M.C., Malpartida I., Larrubia M.A., Alemany L.J.* Characterization and FT-IR Study of Nanostructured Alumina-Supported V-Mo-W-O Catalysts // Catal. Today. 2006. V. 118. NN 3-4. P. 360-365.
15. *Guerrero-Pérez M.O., Herrera M.C., Malpartida I., Larrubia M.A., Alemany L.J.* Operando Raman Study of Propane Oxidation over Alumina-Supported V-Mo-W-O Catalysts // Catal. Today. 2007. V. 126. NN 1-2. P. 177-183.
16. *Kondratenko E.V., Cherian M., Baerns M.* Mechanistic Aspects of the Oxidative Dehydrogenation of Propane over an Alumina-Supported VCrMnWO_x Mixed Oxide Catalyst // Catal. Today. 2005. V. 99. NN 1-2. P. 59-67.
17. *Mattos A.R.J.M., Da Silva S.G.R.A., Rocco M.L.M., Eon J.-G.* Zinc-Modified, Alumina-Supported Vanadium Oxides as Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 174. N 2. P. 229-237.
18. *Khatib S.J., Guil-López R., Peña M.A., Fierro J.L.G., Bañares M.A.* Alumina-Supported V-Mo-O Mixed Oxide Catalysts, the Formation of Phases Involving Aluminum: AlIVMoO₇ // Catal. Today. 2006. V. 118. NN 3-4. P. 353-359.
19. *Pieck C.L., Bañares M.A., Fierro J.L.G.* Propane Oxidative Dehydrogenation on VO_x/ZrO₂ Catalysts // J. Catal. 2004. V. 224. N 1. P. 1-7.
20. *De M., Kunzru D.* Oxidative Dehydrogenation of Propane on V₂O₅/ZrO₂ Catalyst // Catal. Lett. 2004. V.

96. NN 1-2. P. 33-42.

21. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. Kinetics and Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium, Molybdenum, and Tungsten Oxides // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 6. P. 1292-1299.
22. Kondratenko E.V., Cherian M., Baerns M. Oxidative Dehydrogenation of Propane over Differently Structured Vanadia-Based Catalysts in the Presence of O₂ and N₂O // Catal. Today. 2006. V. 112. NN 1-4. P. 60-63.
23. Ballarini N., Cavani F., Ferrari M., Catani R., Cornaro U. Oxydehydrogenation of Propane Catalyzed by V-Si-O Cogels: Enhancement of the Selectivity to Propylene by Operation under Cyclic Conditions // J. Catal. 2003. V. 213. N 1. P. 95-102.
24. Ovsitser O., Cherian M., Kondratenko E.V. In-Situ UV/Vis and Transient Isotopic Analysis of the Role of Oxidizing Agent in the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Silica-Supported Vanadia Catalysts // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 24. P. 8594-8602.
25. Balderas-Tapia L., Hernández-Pérez I., Schacht P., Córdova I.R., Aguilar-Ríos G.G. Influence of Reducibility of Vanadium–Magnesium Mixed Oxides on the Oxidative Dehydrogenation of Propane // Catal. Today. 2005. V. 107-108. P. 371-376.
26. Brückner A., Kondratenko E. Simultaneous Operando EPR/UV-vis/Laser-Raman Spectroscopy – A Powerful Tool for Monitoring Transition Metal Oxide Catalysts during Reaction // Catal. Today. 2006. V. 113. N 1. P. 16-24.
27. Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 19. P. 9593-9600.
28. Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G. Oxidative Dehydrogenation of Propane on V₂O₅/Al₂O₃ and V₂O₅/TiO₂ Catalysts: Understanding the Effect of Support by Parameter Estimation // Appl. Catal. A. 2004. V. 265. N 1. P. 103-113.
29. Shee D., Rao T.V.M., Deo G. Kinetic Parameter Estimation for Supported Vanadium Oxide Catalysts for Propane ODH Reaction: Effect of Loading and Support // Catal. Today. 2006. V. 118. NN 3-4. P. 288-297.
30. Arena F., Frusteri F., Parmaliana A. How Oxide Carriers Affect the Reactivity of V₂O₅ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane // Catal. Lett. 1999. V. 60. NN 1-2. P. 59-63.
31. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 1999. V. 181. N 2. P. 205-216.
32. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 2002. V. 209. N 1. P. 35-42.
33. Ballarini N., Cavani F., Cericola A., Cortelli C., Ferrari M., Trifirò F., Capannelli G., Comite A., Catani R., Cornaro U. Supported Vanadium Oxide-Based Catalysts for the Oxidehydrogenation of Propane under Cyclic Conditions // Catal. Today. 2004. V. 91-92. P. 99-104.
34. Lemonidou A.A., Machli M. Oxidative Dehydrogenation of Propane over V₂O₅-MgO/TiO₂ Catalyst. Effect of Reactants Contact Mode // Catal. Today. 2007. V. 127. NN 1-4. P. 132-138.
35. Maggiore R., Giordano N., Crisafulli C., Castelli F., Solarino L., Bart J.C.J. The Mechanism of Dehydrogenation of Cyclohexane on MoO₃/Al₂O₃ Catalysts // J. Catal. 1979. V. 60. N 2. P. 193-203.
36. Redfern P.C., Zapol P., Sternberg M., Adiga S.P., Zygmunt S.A., Curtiss L.A. Quantum Chemical Study of Mechanisms for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Oxide // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 16. P. 8363-8371.
37. Cheng M.-J., Chenoweth K., Oxgaard J., Van Duin A., Goddard III W.A. Single-Site Vanadyl Activation, Functionalization and Reoxidation Reaction Mechanism for Propane Oxidative Dehydrogenation on the Cubic V₄O₁₀ Cluster // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 13. P. 5115-5127.
38. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. Oxidative Dehydrogenation of Propane by Monomeric Vanadium Oxide Sites on Silica Support // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 16. P. 6041-6050.

□ 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