

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 542.941.8:542.973:546.881**

**И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов**

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

#### **14. НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНО-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Ранее [1-7] нами был представлен обзор работ по структуре и кислотно-основным свойствам нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в окисленном и восстановленном состояниях. В дальнейших нескольких статьях будут рассмотрены каталитические свойства указанных систем в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов.

##### **Неокислительное дегидрирование углеводородов на ванадийсодержащих катализаторах**

Несмотря на то, что первые сведения о применении нанесенных оксиднованадиевых систем (в первую очередь, алюмованадиевых композиций) в качестве катализаторов дегидрирования бутана, бутиленов, циклогексана и этилбензола появились в печати еще в начале 40-х годов XX-го века [8-10], литературные сведения по неокислительному дегидрированию углеводородов на ванадийсодержащих катализаторах, опубликованные к настоящему времени, весьма ограничены [8-19]. В частности, сообщается [8,9], что при дегидрировании *n*-бутана на катализаторе состава 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при T = 575°C и объемной скорости подачи сырья 1300-1800 дм<sup>3</sup>/час на 1 дм<sup>3</sup> загрузки катализатора выходы бутиленов на пропущенный *n*-бутан достигают 20-21%, а на разложенный *n*-бутан – 82-88%. При дегидрировании циклогексана на аналогичном катализаторе (T = 475°C, объемная скорость подачи сырья ~ 200 дм<sup>3</sup>/час на 1 дм<sup>3</sup> загрузки катализатора) содержание бензола в катализате составляет 20% [8]. В случае же дегидрирования этилбензола в стирол на катализаторах состава 2-5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T = 630°C, объемная скорость подачи сырья – 3-3,8 кг/час на 1 дм<sup>3</sup> загрузки катализатора) содержание стирола находится в пределах 40-46%, что составляет 75-80% от теоретически возможного выхода [8]. Алюмованадиевая система (26,4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оказалась

также достаточно эффективной и в реакции дегидрирования α-бутилена в бутадиен: при T = 600°C, времени контактирования ~ 0,64 с и весовым разбавлении сырья углекислым газом C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub> = 1:7,7÷8,0 выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> на пропущенный бутилен составил 19,9 мол.%, а на разложенный – 53,5 мол.% [10]. В обзоре ранних работ по каталитическим свойствам оксиднованадиевых систем [11] сообщается также об успешном применении нанесенных ванадийсодержащих катализаторов в процессах дегидрирования этилбензола в стирол и этилтолуолов в винилтолуолы, но эти сведения носят, в основном, отрывочный характер. Дегидрирующая активность алюмованадиевых катализаторов, как и алломомолибденовых композиций, возрастает с увеличением степени покрытия поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиднованадиевыми соединениями, выходя на насыщение при приблизительно монослойном уровне покрытия носителя оксидом ванадия (V).

Сведений о механизмах реакций дегидрирования углеводородов, протекающих на ванадийсодержащих катализаторах в отсутствие окислительных агентов, в опубликованной на данный момент литературе сравнительно немного [12-19]. В частности, относительно недавно изучена природа дегидрирующей активности алюмованадиевого катализатора (5,2 вес.% V) в реакциях неокислительного дегидрирования *изо*-бутана и *n*-бутана при T = 580°C и P = 1 атм [13,14]. Найдено [13], что реакции дегидрирования бутанов до бутенов и водорода катализируются восстановленными формами оксида ванадия (т.е. ионами V<sup>4+</sup> или V<sup>3+</sup>, либо обоими ионами одновременно). Детальное изучение свойств образцов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, восстановленных с помощью H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO, показало [13], что наивысшей активностью обладает образец, восстановленный с помощью CO, хотя средние значения степеней окисления ванадия после обработки катализатора тремя различными восстановителями были довольно близкими по величине (+3,8, +4,0 и +4,1 – соответственно для H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO). По мнению Харлини и др. [13], более низкая активность V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

катализатора, восстановленного с помощью  $H_2$  и  $CH_4$ , объясняется образованием на его поверхности OH-групп, которые снижают количество активных центров, ответственных за реакцию дегидрирования. Такое предположение подтверждается сравнительно низкой активностью алюмованадиевого образца, обработанного водой после восстановления его с помощью CO. Основной же причиной постепенной дезактивации  $V_2O_5/Al_2O_3$ -катализатора в ходе реакции дегидрирования является образование на его поверхности кокса [13]. В последующей работе Харлин и сотр. [14] изучили влияние добавок Mg и Zr на активность алюмованадиевых катализаторов, восстановленных с помощью  $H_2$  и CO, при дегидрировании *n*-бутана и *изо*-бутана. Как и в случае исходных алюмованадиевых катализаторов, дегидрирующая активность промодифицированных образцов была наивысшей после их восстановления с помощью CO; причем при добавлении Mg селективность по 1-бутену повышалась, а количество отлагающегося кокса снижалось. Согласно данным РФЭС, ЭПР, температурно-программированного восстановления и ИКФП-спектроскопии, в ходе восстановления с помощью CO на поверхности катализаторов появлялись ионы  $V^{3+}$  и два типа ионов  $V^{4+}$  с различной координацией ванадия (типы А и В), тогда как при восстановлении с помощью  $H_2$  образовывались ионы  $V^{3+}$  и ионы  $V^{4+}$  типа В. Исходя из полученных данных, авторы [14] предполагают, что в реакции дегидрирования бутанов активными центрами могут быть как ионы  $V^{3+}$ , так и ионы  $V^{4+}$ , но активность ионов  $V^{4+}$  типа А, по-видимому, выше, чем ионов  $V^{3+}$ . Значения степеней окисления ванадия в модифицированных и немодифицированных катализаторах после их восстановления близки между собой. Это не позволяет объяснить наблюдаемые различия в их активности различной восстанавливаемостью катализаторов. Вероятно, указанные различия вызваны влиянием промоторов на побочные процессы крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования углеводородов.

Ранее Дадашев и др. [12] обнаружили взаимосвязь между содержанием ионов  $V^{4+}$  в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, координацией поверхностных ванадиевых комплексов и их активностью в реакции дегидрирования *n*- $C_4H_{10}$ . Образцы катализаторов эти авторы готовили пропиткой носителей растворами  $V_2O_5$  в 10%-ой щавелевой кислоте с последующими сушкой при 120°C в течение 4 ч и прокаливанием на воздухе при 450°C в течение 4 ч. С помощью спектроскопии диффузного отражения авторы [12] установили, что при нанесении 8 вес.%  $V_2O_5$  на различные подложки изменение координации ионов  $V^{4+}$  может быть представлено следующим рядом: квадратная пирамида ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) – тетраэдр ( $SiO_2$ ) – октаэдр ( $MgO$  и  $CaO$ ). В той же последовательности ( $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3 > V_2O_5/SiO_2 > V_2O_5/MgO \sim$

$V_2O_5/CaO$ ) снижается активность ванадийсодержащих образцов при дегидрировании *n*-бутана [12]. Обнаружена также тесная связь ионов  $V^{4+}$  в восстановленных  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторах с активностью последних в реакции неокислительного дегидрирования изобутана [15,16].

Позднее [17,18] было изучено дегидрирование *n*-бутана на алюмованадиевых катализаторах, синтезированных на основе  $\theta$ -оксида алюминия. Анализ окисленных и восстановленных образцов с помощью СДО-спектроскопии в УФ- и видимой областях показал [17], что степень окисления ванадия в катализаторе, содержащем 1% V, после восстановления составляет 4+, тогда как в катализаторах с 3,5 и 8% V она равна 3+. Согласно данным хемосорбции кислорода, состояние окисления ванадия в 1%-ом образце составляет +3,8, а в 3,5%-ом образце – +2,6. Наибольшей дегидрирующей активностью обладал образец с наибольшей долей поливанадатов (3,5% V); причем первичным продуктом дегидрирования *n*- $C_4H_{10}$  является 1-бутилен, который затем изомеризуется в транс-2-бутилен. Помимо обычного (неокислительного) дегидрирования, в течение первых минут пропускания  $C_4H_{10}$  над алюмованадиевым катализатором протекает также реакция окислительного дегидрирования *n*-бутана, на которую большое влияние оказывает кислотность поверхности ванадийсодержащего образца [14]. Анализ процесса дезактивации алюмованадиевых катализаторов в реакции дегидрирования *n*-бутана показал [17,18], что дезактивация обусловлена, в основном, образованием коксовых отложений, причем дезактивация центра изомеризации *n*-бутана происходит быстрее, чем дезактивация дегидрирующего центра. Более чем на три четверти вклада в процесс дезактивации дают прочно связанные промежуточные продукты реакции, которые могут быть удалены с поверхности катализатора при комнатной температуре в ходе обработки последнего смесью 2%  $O_2/Ar$ . Количество углерода на катализаторе после удаления с его поверхности адсорбированных промежуточных продуктов реакции снижается в ряду:  $Al_2O_3 < 1\%V/Al_2O_3 < 3.5\%V/Al_2O_3 < 8\%V/Al_2O_3$  [17]. В и Стэйр [18] с помощью *in situ* КР-спектроскопии (с возбуждающим УФ-источником излучения) и измерений каталитической активности показали, что как природа, так и количество образующегося кокса, связаны со структурой  $VO_x$ -комплексов. Так, монованадаты способствуют формированию полиароматики с цепочечной структурой, тогда как поливанадаты пропицируют, главным образом, пластинчатые (двумерные) полиароматические структуры, которые приводят к падению каталитической активности. Количество кокса, образующегося при дегидрировании *n*- $C_4H_{10}$ , уменьшается в ряду: полимерный  $VO_x/Al_2O_3 >$  мономерный  $VO_x/Al_2O_3 >$  объемный  $V_2O_5/Al_2O_3$ . Отсюда следует, что  $VO_x$ -формы играют важную роль в генери-

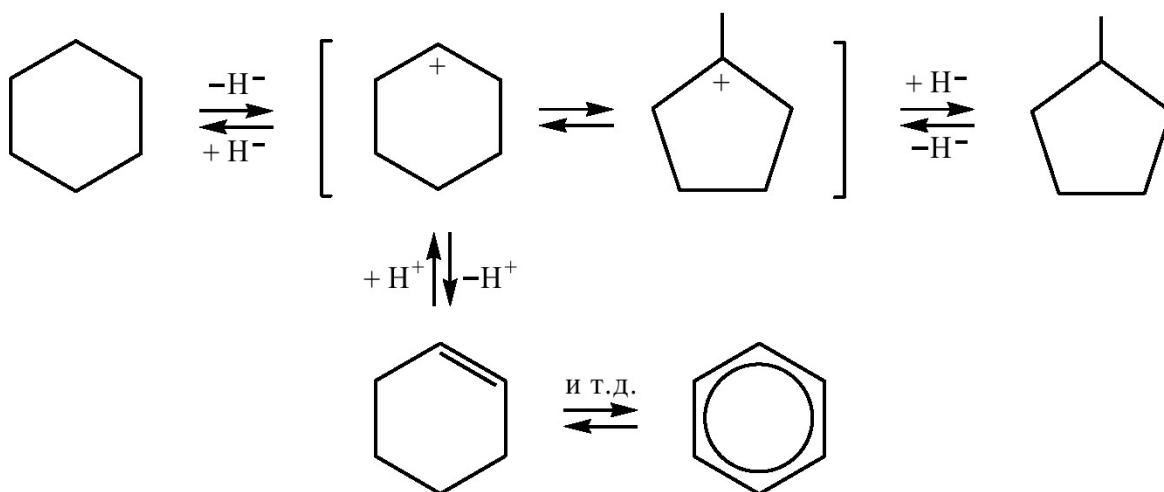


Рис. 1. Механизм дегидрирования и изомеризации циклогексана на  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторах [19].

ровании углеродистых отложений, состав которых отличен от  $\text{C}_4$ -интермедиатов [17,18]. Изучение реакций превращения *n*-бутана, 1-бутена, *цикло/транс*-2-бутилов и 1,3-бутадиена на  $\text{V}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах с использованием *in situ* КР-спектроскопии [18] позволило определить механизм образования кокса при дегидрировании *n*-бутана, в котором ключевым промежуточным продуктом является полистирол. Хотя поверхность  $\text{V}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов частично восстанавливается в условиях реакции дегидрирования, структура  $\text{VO}_x$ -образований может быть полностью регенерирована окислением коксовых отложений при температурах до 873 К (600°C) [18].

На основе корреляций между физико-химическими и каталитическими свойствами образцов тройной системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1:1$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 = 0\div0,5$ ) Чангом и Вангом [19] предложен кислотно-основной механизм неокислительного дегидрирования углеводородов на ванадийсодержащих катализаторах. Авторы [19] установили, что соединения ванадия в составе  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ -композиций преимущественно рентгеноаморфны. Выделение кристаллической фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается лишь при мольном отношении  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > 0,25$ , причем внедрение ванадия в структуру  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  приводит к повышению степени ее кристалличности и способствует образованию фазы  $\text{ZrTiO}_4$  при более низкой температуре (600°C для образца состава  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5 = 1:1:0,1$  против 650°C для образца состава  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 = 1:1$ ). Максимальная активность исследуемых образцов в реакциях дегидрирования и изомеризации циклогексана наблюдалась в случае образца с мольным отношением  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 = 0,1$ , прокаленного при 600°C. Причем наблюдалась хорошая корреляция дегидрирующей активности катализаторов с количеством кислотных центров на их поверхности. Скорость реакции дегидрирования заметно тормозилась при введении в состав катализатора щелоч-

ных добавок ( $\text{K}_2\text{O}$ ), но подобный ингибирующий эффект в значительно меньшей степени имел место при промотировании катализаторов кислотными добавками ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Это свидетельствует о том, что важную роль в осуществлении реакции дегидрирования на  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторах играют кислотные центры.

Авторы [19] предположили, что дегидрирование циклогексана на исследуемых системах проходит по стадийному бифункциональному механизму с участием двух активных кислотно-основных центров (рис. 1). Лимитирующей стадией здесь является отщепление одного гидридиона, происходящее на кислотных центрах, тогда как последующая стадия удаления одного протона на основных центрах с образованием циклогексилкарбениевого иона считается быстрой. Между тем детальная структура активных центров дегидрирования и роль ионов ванадия в  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторах Чангом и Вангом в работе [19] не рассматриваются.

#### Окислительное дегидрирование углеводородов на ванадийсодержащих катализаторах

Неокислительное катализическое дегидрирование представляет собой очень энергоемкий процесс, что связано с обратимостью реакции и термодинамическими ограничениями на выход продуктов дегидрирования. Особенно это касается низших алифатических углеводородов. Так, при дегидрировании алканов для получения 50%-го выхода олефина температура реакции должна быть не ниже 725°C в случае этана и ≥ 595°C – в случае пропана [20]. Осуществление конверсии углеводородов при столь высоких температурах приводит к резкому увеличению побочных реакций крекинга и коксообразования, значительно снижающих селективность процесса по олефинам. Одним из наиболее эффективных методов снятия термодинамических ограничений на образование ненасыщенных углеводородов при проведении

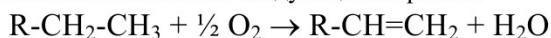
Таблица 1. Показатели окислительного дегидрирования различных углеводородов в присутствии на-несенных ванадийсодержащих катализаторов [20]

Катализатор	Углеводород	Температура реакции (°C)	Конверсия (%)	Селективность (%)
Mo-V-Nb-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Этан	400	58	65
V/силикалит	Пропан	500	27	60
V-Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Пропан	490	21	80
V-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Бутан	550	20	60
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Додекан	500	12,3	70
V-Mg-O	Пропан	550	63	38
V-Mg-O	Бутан	480	40	53
V-Mg-O	Этилбензол	480	60	90
Shell 105*	Этилбензол	625	60	89
K-24*	Этилбензол	625	56	84

\* Обычное дегидрирование в присутствии промышленных железосодержащих катализаторов.

данного процесса является осуществление его в присутствии окислителей водорода (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и др.), что позволяет сдвинуть равновесие в сторону образования непредельных углеводородов и добиться технически приемлемых выходов целевых продуктов при более низких температурах.

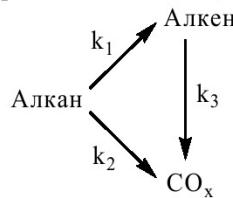
Такой процесс получил название *окислительного дегидрирования углеводородов*, где в качестве наиболее широко используемого акцептора водорода применяется кислород воздуха [20-24]. В случае окислительного дегидрирования насыщенных углеводородов суммарное уравнение реакции может быть записано следующим образом:



Оксиднованадиевые системы оказались в числе наиболее перспективных катализаторов для процессов окислительного дегидрирования углеводородов [20,22-26].

Причем на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах окислительное дегидрирование алканов (в первую очередь, легких парафинов состава C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) протекает со значительно большей селективностью (29-90%), чем на объемном V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (18-31%) [20,22-25]. В табл. 1 приведены известные литературные данные по окислительному дегидрированию различных углеводородов в присутствии наиболее эффективных V-содержащих композиций. Здесь видно, если при окислительном дегидрировании этилбензола удается заметно снизить температуру процесса, по сравнению с обычным дегидрированием, причем без потери в селективности по стиролу, то в случае окислительного дегидрирования алканов высокой селективности можно достичь лишь при относительно низких конверсиях исходных углеводородов [20].

Окислительное дегидрирование легких алканов до алkenов протекает по схеме [25,26]:



Алкены являются первичными продуктами данного процесса, тогда как CO и CO<sub>2</sub> (CO<sub>x</sub>) могут образоваться либо при последующем окислении алканов, либо при прямом окислении алканов. Активация связей C-H в реакциях окислительного дегидрирования алканов происходит на тех же центрах, где протекает горение алканов [26], что не позволяет применить метод селективного отравления активных центров катализатора для повышения селективности процесса и увеличения выхода олефинов [25].

**Окислительные превращения углеводородов на нанесенных оксидах ванадия.** Литературные данные по окислительному дегидрированию алканов на нанесенном V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> весьма ограничены [22,27-29]. Согласно сведениям, приведенным в обзоре Мамедова и Лопеса Корберана [22], в случае окислительного дегидрирования C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> максимальная степень конверсии углеводорода при T = 550-650°C составляет 10-18%, а селективность по этилену – 21-93%. При окислительном дегидрировании C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (T = 500-540°C) степень конверсии находится в пределах от 14,1 до 22,6% при селективности по пропилену ~18-31%; в случае же n-бутана (T = 540°C) эти показатели составляют соответственно 11 и 7% [22]. Анализ состава нанесенного оксиднованадиевого катализатора с помощью методов РФА и РФЭС показал [27], что в ходе осуществления на нем реакции окислительного дегидрирования C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> происходит постепенное восстановление V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Частичное восстановление объемного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-катализатора имеет место и при газофазном парциальном окислении на нем 1-бутина; при 350°C на стационарной стадии процесса, когда наблюдается максимальная селективность, состав данного катализатора может быть описан бруттоформулой V<sub>2</sub>O<sub>4,8</sub> [28]. При высоких степенях восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-образца наблюдается заметное падение его дегидрирующей активности. Поскольку в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов на оксиднованадиевых системах ключевую роль играют редокс-пары ионов V<sup>5+</sup>-V<sup>4+</sup>, при осуществлении этих процессов на

ненанесенном  $V_2O_5$  необходимо очень тщательно контролировать условия их проведения с тем, чтобы избежать возможности перевосстановления ионов ванадия до состояния окисления  $V^{3+}$  [27]. С другой стороны, проведение процесса окислительно-дегидрирования на окисленном  $V_2O_5$ -катализаторе (содержащем только ионы  $V^{5+}$ ) осложняется интенсивным протеканием побочных реакций образования кислородсодержащих соединений (в первую очередь,  $CO_x$ ). Контролировать состояние окисления ионов ванадия в ненанесенном оксиднованадиевом образце при осуществлении реакции окислительного дегидрирования углеводородов можно путем использования в качестве акцептора водорода более мягкого окислителя, например,  $N_2O$ . Так, Кондратенко и др. [29] исследовали влияние условий реакции на катализитические свойства и состав индивидуальных оксидов ванадия ( $V_2O_3$ ,  $VO_2$ , and  $V_2O_5$ ) в окислительном дегидрировании пропана при 773 K (500°C). На выбранных образцах оксидов ванадия авторы выполнили серию стационарных каталитических экспериментов с использованием различных окисляющих агентов ( $^{16}O_2$ ,  $^{18}O_2$  и  $N_2O$ ) в комбинации с методами *in situ* РФА, *in situ* спектроскопии в УФ- и видимой областях и *ex situ* РФЭС. Установлено, что селективности по различным продуктам при стационарном уровне активности на данных оксидах определяются не первоначальным (исходным) составом свежего катализатора, а его новым составом, образующимся под воздействием реак-

ционной среды и зависящем от типа окисляющего агента. В присутствии кислорода ( $C_3H_8/O_2 = 2$ , степень конверсии  $C_3H_8 < 5\%$ , степень конверсии  $O_2 < 10\%$ ) ионы ванадия стабилизируются в пяти- и четырехвалентных состояниях, причем состояние 5+ является преобладающим. При замене  $O_2$  на  $N_2O$  и аналогичных степенях конверсии пропана и оксиданта состояние окисления ванадия на поверхности  $V_2O_5$ ,  $VO_2$  and  $V_2O_3$  составляет в среднем  $\sim 4+$ . Более высокие значения активности и селективности, наблюдаемые при окислительном дегидрировании пропана над оксидами ванадия в присутствии  $N_2O$  (по сравнению с  $O_2$ ), объясняются, по мнению авторов [29], более низкой способностью  $N_2O$  к реокислению восстановленных форм  $VO_x$ , что обеспечивает формирование в условиях реакции оптимальной степени восстановления поверхности катализатора [29].

**Оксилительное дегидрирование алканов на нанесенных ванадийсодержащих катализаторах.** Мамедов и Кортес Корберан [22], а также Бласко и Лопез Nieto [23] представили подробные обзоры работ, опубликованных в 70-90 годах прошлого века, по каталитическим свойствам ванадийсодержащих катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования  $C_2$ - $C_5$ -алканов. По мнению авторов [22,23], имеется целый ряд указаний на то, что окислительному дегидрированию алканов в наибольшей степени способствует присутствие тетраэдрически координированных ионов ванадия. Удельная активность последних

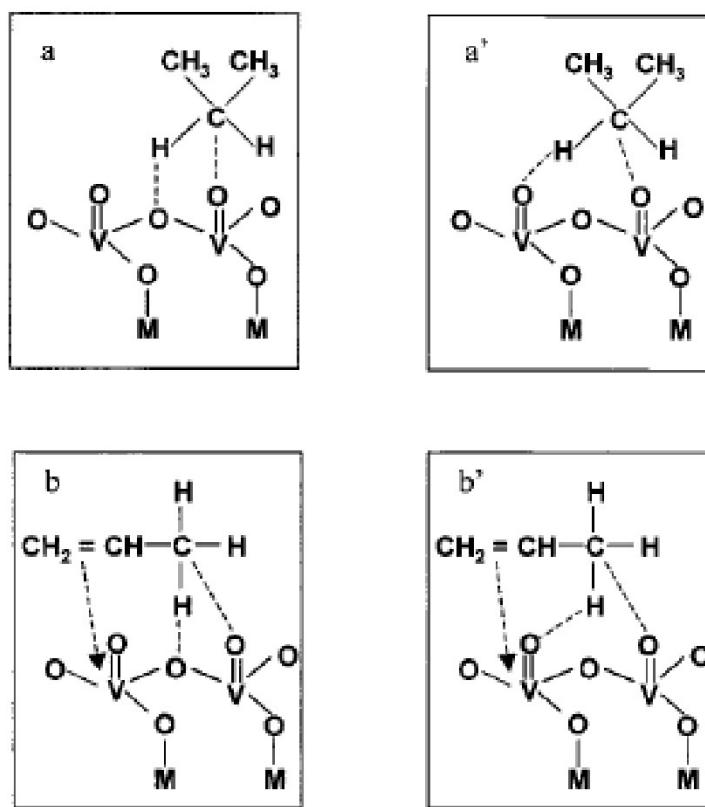


Рис. 2. Активация молекул пропана (a и a') и пропилена (b и b') с участием нанесенных ванадиевыми комплексов на поверхности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов [25].

сильно зависит от ближайшего окружения и поэтому может регулироваться изменением числа и природы соседних ионов. Отмечается [22], что  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы, содержащие многослойные оксиднованадиевые структуры, проявляют более высокую активность (на 1 нанесенный ион ванадия) и/или более высокую селективность по продуктам парциального окисления, чем низкопроцентные образцы и объемный  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Как было отмечено в наших предыдущих обзорах [8,11], в процессе прокаливания алюмованадиевых катализаторов при 773 К окружение ванадия меняется от изолированных тетраэдрических форм до поливанадатных цепочек. Природа данных цепочек аналогична во всех образцах, независимо от содержания нанесенного ванадия. Это позволяет объяснить близость значений селективностей по низкомолекулярным олефинам ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) для  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов различного состава при одинаковой степени превращения насыщенных углеводородов ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ), но противоречит тому факту, что активность образцов, отнесенная к одному атому ванадия, возрастает с увеличением концентрации нанесенного оксида [22]. Для разрешения указанного противоречия было предположено, что каталитическая активность определяется средними расстояниями между ванадатными цепочками, увеличиваясь с усилением латеральных (боковых) взаимодействий между ними. Однако более вероятным представляется альтернативное объяснение, основанное на различиях в силе связи решеточного кислорода с катализатором. С помощью импульсной методики и калориметрических измерений было установлено, что при низких содержаниях ванадия в алюмованадиевых образцах решеточный кислород болееочно связан со структурой катализатора, чем в образцах с высокой концентрацией ванадия. Этот результат коррелирует с данными температурно-программированного восстановления, согласно которым скорость восстановления нанесенного на оксид алюминия оксида ванадия возрастает с увеличением содержания ванадия в катализаторе. С учетом вышесказанного предполагается, что более низкая мобильность решеточного кислорода приводит к более низкой активности катализатора, но одновременно и к более высокой его селективности, как это наблюдалось во многих реакциях парциального окисления углеводородов [22].

Считается [22,23], что активными центрами ванадийсодержащих катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования пафиноновых углеводородов являются тетраэдрически координированные ионы ванадия, но мнения различных авторов о детальной структуре  $\text{VO}_4$ -центров не совпадают. Одни авторы связывают высокую селективность по олефинам с наличием на поверхности ванадийсодержащих образцов изолированных тетраэдров  $\text{VO}_4$  [22], которые могут присутствовать либо при низких концентрациях ванадия

на поверхности нанесенных катализаторов, либо в виде ортованадатов различных металлов (где все ионы кислорода связаны в тетраэдрах  $\text{VO}_4$  мостиковыми связями V-O-M с ионами металла). В других работах активной считается пированадатная структура типа  $\text{V}_2\text{O}_7$ , состоящая из пары искаженных тетраэдров  $\text{VO}_4$  с одной общей вершиной – мостиковым кислородом, соединяющим два иона ванадия [25]. На начальных стадиях реакций окисления обычно рвется наиболее слабая C-H-связь в алканах и алкенах. Так, в случае окислительного дегидрирования  $\text{C}_3$ -углеводородов можно ожидать, что скорость лимитирующей стадии данного процесса будет определяться активацией наименее прочных C-H-связей на вторичном атоме углерода в пропане и соответственно алильных связей в пропилене, что подтверждается кинетическими изотопными экспериментами при проведении реакций окисления  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2$  [25]. При этом структура промежуточных активированных C-H-связей в пропане и пропилене существенно различна (см. рис. 2). В приведенном на рис. 2 механизме активации алканов и алканов, предложенном Ченом, Беллом и Иглесиа [25], самое непосредственное участие принимают ванадильные связи, расположенные на поверхности нанесенных оксиднованадиевых систем.

Между тем анализ экспериментальных результатов, представленный в работе [30], показывает, что терминальные V=O-связи, по-видимому, не оказывают серьезного влияния на реакционную способность ванадийсодержащих катализаторов в реакциях парциального окисления углеводородов. Более того, присутствие V=O-связей на поверхности катализатора в процессе окислительных превращений углеводородов скорее способствует образованию кислородсодержащих соединений, но не продуктов дегидрирования. Причем для осуществления этих превращений (окисления и окислительного дегидрирования) совсем не обязательно наличие на поверхности катализатора именно двух соседних двойных V=O-связей, поскольку молибданоfosфорные кислоты, содержащие только изолированные V=O-связи, также являются достаточно активными и селективными катализаторами парциального окисления углеводородов [23]. Не играют существенной роли во многих реакциях окисления и мостиковые V-O-V-связи, но для тех реакций, где это имеет место, активность может возрастать лишь на порядок величины. Наиболее важными, по мнению авторов [30], являются мостиковые связи типа V-O-носитель, которые могут изменять активность катализатора в реакциях окисления на четыре порядка величины. Кроме того, существенное влияние на селективность ванадийсодержащих систем по О-содержащим продуктам оказывает присутствие на их поверхности кислотных центров, которые способствуют десорбции продуктов парциального

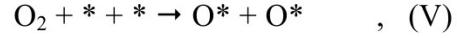
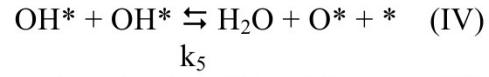
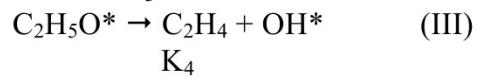
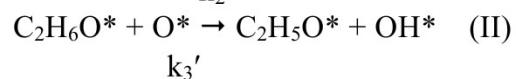
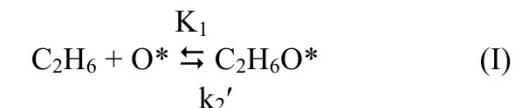
окисления углеводородов; с другой стороны, для обеспечения высокой селективности оксиднованадиевых катализаторов по олефинам необходимо определенное сочетание на их поверхности как кислотных, так и основных центров [23].

**Окислительное дегидрирование этана.** Быстрый рост потребления этилена в мире в последние годы привлек интерес исследователей к получению  $C_2H_4$  методом окислительного дегидрирования этана, поскольку данный способ позволяет вести процесс при относительно низких температурах с достаточно высокой селективностью. Нанесенные на  $Al_2O_3$  и другие носители оксиднованадиевые катализаторы оказались довольно активными в данной реакции, хотя их каталитическое поведение зависит от содержания V [24,31-33]. При этом выходы этилена при окислительном дегидрировании этана на V-содержащих катализаторах сопоставимы или даже выше получаемых при паровом крекинге  $C_2H_6$  [24]. В присутствии алюмованадиевых контактов высокие скорости образования этилена на единицу массы катализатора обусловлены высокой степенью дисперсности атомов ванадия на поверхности оксида алюминия [31].

Арджайл и сотр. [32,33] изучили каталитические свойства алюмованадиевых катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования этана в широком интервале поверхностных концентраций  $VO_x$  (1,4-34,2 V/ $nm^2$ ). Были определены зависимости константы скорости окислительного дегидрирования ( $k_1$ ) и ее отношений с константами скоростей горения алкана и алкена ( $k_2/k_1$  и  $k_3/k_1$ , соответственно) от поверхностной концентрации ванадия. Скорость образования этилена (на 1 атом V) сильно зависит от поверхностной концентрации ванадия и достигает максимальных значений при умеренных содержаниях ванадия (~ 8 V/ $nm^2$ ), но кажущаяся энергия активации окислительного дегидрирования ( $E_1$ ), как и отношение  $k_2/k_1$ , относительно мало зависят от поверхностной концентрации ванадия; при этом отношение  $k_3/k_1$  заметно уменьшается с повышением температуры реакции. Кажущаяся энергия активации для реакции горения  $C_2H_4$  ( $E_3$ ) намного ниже, чем для реакции дегидрирования  $C_2H_6$  ( $E_1$ ), и разница между ними снижается по мере повышения поверхностной концентрации ванадия. При высоких его поверхностных концентрациях селективность по этилену снижается, что было объяснено увеличением энталпии адсорбции  $C_2H_4$ . Наибольший выход этилена зарегистрирован для катализаторов, содержащих преимущественно изолированные монованадиатные структуры, и работающих при максимально высоких температурах, когда еще не протекают гомогенные реакции [32].

Для выявления элементарных стадий процесса окислительного дегидрирования этана на  $VO_x/Al_2O_3$ - и  $VO_x/ZrO_2$ -катализаторах и выяснения их обратимости были проведены кинетические

исследования с использованием методов изотопного обмена [33]. Показано, что в ходе превращений смесей  $C_2H_6-C_2D_6-O_2$  и  $C_2H_6-D_2O-O_2$  образуются алкены и  $CO_x$  без конкурентного образования изотопомеров  $C_2H_6-D_x$  или  $C_2H_4-D_x$ , что свидетельствует о том, что разрыв C-H-связи в этане и этилене – необратимая и важная, с точки зрения кинетики, стадия в реакциях окислительного дегидрирования и горения. Реакции  $^{16}O_2-^{18}O_2-C_2H_6$  на нанесенных  $V^{16}O_x$ -структурных приводят к первоначальному появлению в составе  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$  изотопов  $^{16}O$ , образующихся из решетки катализатора, что согласуется с участием решеточного кислорода в стадиях активации C-H-связи. Причем концентрации изотопов одинаковы в  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , и это указывает на то, что реакции окислительного дегидрирования и горения используют одни и те же центры решеточного кислорода. В ходе реакций превращения смесей  $^{16}O_2-^{18}O_2-C_2H_6$  изотопомеры  $^{16}O^{18}O$  обнаружены не были, что означает необратимость стадий хемосорбции  $O_2$ . Алкильные производные, образующиеся на этих стадиях, необратимо десорбируются в виде этилена, а оставшиеся OH-группы рекомбинируются с образованием  $H_2O$  и появлением восстановленных V-центров. Эти восстановленные V-центры далее реокисляются в ходе необратимой диссоциативной хемосорбции  $O_2$ . На основании проведенных экспериментов авторы [33] сделали вывод, что окислительное дегидрирование этана в этилен на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, как и в случае нанесенных оксидных М-содержащих композиций, протекает по механизму Марса-ван Кревелена, и только следующий набор элементарных стадий процесса согласуется с результатами изотопных и кинетических исследований:



где  $O^*$  – решеточный кислород ( $O=V$ ,  $V-O-V$  или  $V-O-M$ , M – оксидный носитель);  $C_2H_5O^*$  – этокси-группа, присоединенная к V-катиону ( $C_2H_5-O-V$ );  $OH^*$  – гидроксильная группа, связанная с V или M; \* – восстановленный V-центр, состоящий из кислородной вакансии, локализованной на одиночном ионе  $V^{3+}$  или распределенной по двум ионам  $V^{4+}$ . Кинетический анализ показывает, что поверхностный решеточный кислород, OH-группы и кислородные вакансы являются

ся наиболее характерными реакционноспособными интермедиатами при окислительном дегидрировании этана на активных  $\text{VO}_x$ -группах. Анализ псевдоустойчивого состояния приведенных выше элементарных стадий с учетом обратимости позволил получить выражение для скорости реакции (VI), которое точно описывает наблюдаемое торможение реакции окислительного дегидрирования водой, а также кинетическую зависимость скоростей окислительного дегидрирования от парциальных давлений  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{O}_2$  [33]:

$$\begin{aligned} r_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \\ &= \frac{K_1 k_2' [\text{C}_2\text{H}_6]}{\left[1 + \frac{(\text{H}_2\text{O})^{0.5} (K_1 k_2' [\text{C}_2\text{H}_6])^{0.25}}{(2k_5[\text{O}_2])^{0.25}} + \frac{(K_1 k_2' (\text{C}_2\text{H}_6)^{0.5}}{(2k_5[\text{O}_2])^{0.25}}\right]^2} = \\ &= \frac{k_{\text{eff}} [\text{C}_2\text{H}_6]}{\left\{1 + \alpha[\text{H}_2\text{O}]^{0.5} [\text{C}_2\text{H}_6]^{0.25} / [\text{O}_2]^{0.25} + \beta[\text{C}_2\text{H}_6]^{0.5} / [\text{O}_2]^{0.5}\right\}^2} \quad (VI) \end{aligned}$$

Аналогичный подход может быть использован и для объяснения низкой селективности образования этилена из этана на V-Mg-O катализаторе, поскольку относительно низкая восстановляемость данного катализатора сочетается с низкой реакционной способностью алкана, что приводит к низкой активности в реакции превращения  $\text{C}_2\text{H}_6$  в  $\text{C}_2\text{H}_4$  по окислительно-восстановительному механизму [34]. Таким образом, скорость окислительно-восстановительных процессов на поверхности оксиднованадиевых систем является одним из основных факторов, определяющих их катализические свойства в реакции окислительного дегидрирования углеводородов.

Согласно результатам Бласко и сотр. [35], активность алюмованадиевых катализаторов (0-6,3 вес.% V) в реакции окислительного дегидрирования этана сильно зависит от содержания ванадия. Так, общая активность  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов растет с увеличением концентрации ванадия, а их селективность по этилену проходит через максимум при 3-4 вес.% V. Иными словами, катализаторы, содержащие октаэдрические формы  $\text{V}^{5+}$ , проявляют более высокую общую каталитическую активность, но более высокая селективность по этилену достигается на катализаторах, содержащих преимущественно тетраэдрические формы  $\text{V}^{5+}$  [35].

Однако, согласно результатам работы [36], в субмонослоевой области ( $< 1$  монослоя  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) удельная скорость (на 1 атом V) процесса окислительного дегидрирования этана (число оборота) на алюмованадиевых системах практически не изменяется с увеличением степени покрытия поверхности алюмооксидного носителя оксидом ванадия. Это означает, что как изолированные, так и полимеризованные соединения  $\text{VO}_x$ , обладают практически одинаковой активностью при превращениях этана. Вместе с тем селективность по этилену существенным образом зависит от восстановляемости и бренстедовской кислотности поверхности  $\text{VO}_x$ -комплексов. Наивысшая селективность

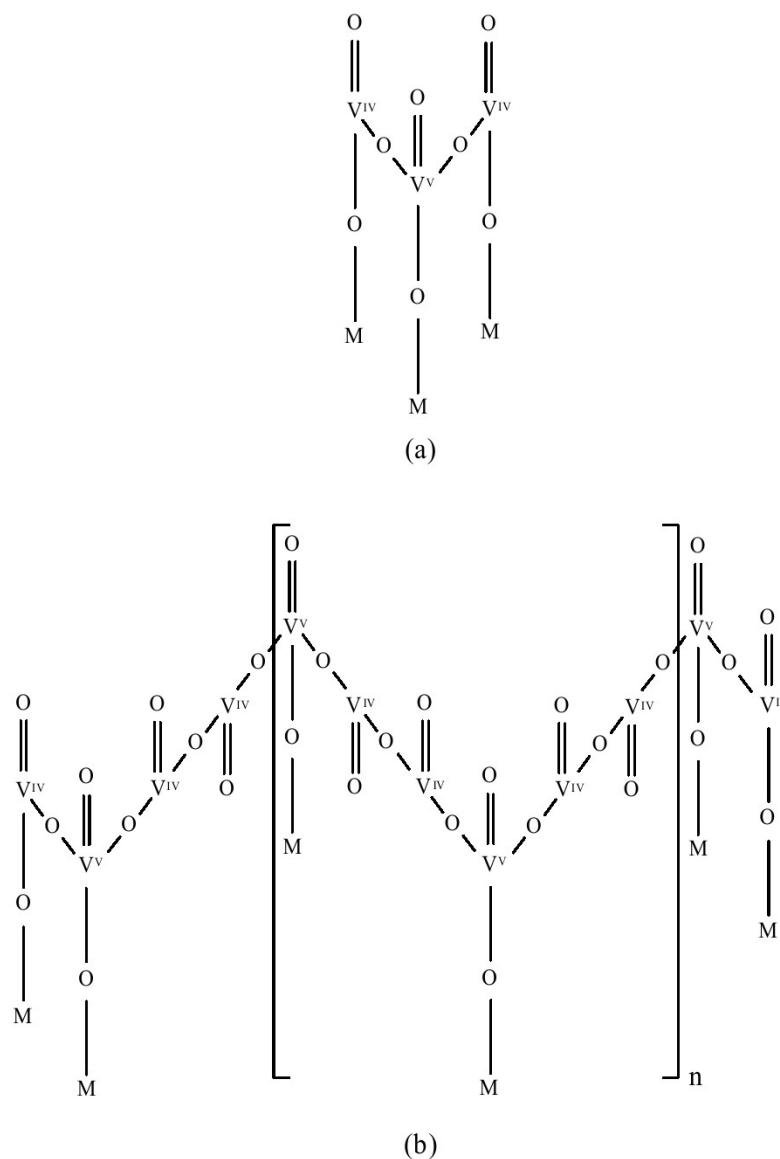
по этилену наблюдается при поверхностной концентрации ванадия  $\sim 2,2 \text{ V/nm}^2$ , что соответствует чуть более  $\sim 0,25$  монослойного покрытия. При поверхностных концентрациях ниже  $2,2 \text{ V/nm}^2$  за превращение  $\text{C}_2\text{H}_4$  в CO ответственны поверхностные Al-катионы носителя. Выше  $2,2 \text{ V/nm}^2$  повышенные значения восстановляемости и бренстедовской кислотности способствуют снижению селективности по этилену, но это может быть также обусловлено более высоким уровнем конверсии реагентов. Наночастицы кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$ , присутствующие на поверхности алюмованадиевых катализаторов при содержаниях ванадия выше уровня монослойного покрытия, не вносят какого-либо вклада в активацию этана, но они ответственны за неселективную конверсию этилена в CO.  $\text{AlVO}_4$ , образующийся в результате твердофазной реакции кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$  с алюмооксидным носителем, способствует подавлению реакции горения этилена на наночастицах кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Сопоставление структурных характеристик поверхностных  $\text{VO}_x$ -комплексов с их химическими свойствами показывает, что ни терминальные  $\text{V}=\text{O}-$ , ни мостиковые  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -связи не влияют на каталитические свойства нанесенных  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -систем; истинными активными центрами, ответственными за активацию этана, являются мостиковые связи  $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$  [36].

При стационарных условиях процесса окислительного дегидрирования этана  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы (1,7-15,7 вес.% V) находятся в основном в окисленном состоянии; заметное восстановление этих образцов наблюдается только в том случае, если имеет место полный расход кислорода в газовой фазе (что приводит к потере каталитической активности вследствие исчезновения ионов V(V)) [37]. Результаты, полученные методами ТПВ и РФЭС, показывают, что в условиях реакции лишь  $1/3$  атомов ванадия находится в состоянии окисления  $5+$ , тогда как  $2/3$  – в состоянии окисления  $4+$ . Исходя из этих данных, Клозе и др. [37] предполагают, что наименьшая по размерам структура активного центра, отвечающая указанным требованиям, может быть представлена только в виде иона  $[\text{V}_3\text{O}_8]^{3-}$ , в котором каждый атом ванадия связан одной мостиковой связью V-O-Al с алюмооксидным носителем, а соотношение ионов  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 1:2$  (рис. 3, a). Подобные структуры, по мнению авторов [37], преобладают при низких концентрациях ванадия ( $< 2 \text{ V/nm}^2$ ), хотя при самых низких содержаниях  $\text{V}_2\text{O}_5$  не исключается также образование монованадатов  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . При более высоких содержаниях ванадия ( $> 2 \text{ V/nm}^2$ , но ниже уровня образования отдельных кристаллитов  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) изолированные ванадаты образуют упорядоченную цепочечную структуру с тем же самым соотношением состояний окисления ванадия ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 1:2$ ), как и в низкоконцентрированных  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, причем основным структурным звеном в ней является  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{3-}$ -ион

(рис. 3, *b*). Обе структуры имеют одинаковую восстановляемость, но различную бренстедовскую кислотность (полимеризованные формы – более низкую), тогда как объемная фаза кристаллитов  $V_2O_5$  обладает кислотностью, сопоставимой с кислотностью низконконцентрированных алюмованадиевых образцов, но характеризуется заметно меньшей восстановляемостью (в условиях реакции окислительного дегидрирования этана ~80% ионов ванадия находятся в состоянии окисления 5+) [37]. Следует также отметить, что модель активных центров окиснованадиевых катализаторов, предложенная Клозе и др. [37], не противоречит и недавно полученным спектральным данным о наличии только одной мостиковой связи иона ванадия с носителем ( $V-O-M$ ) в изолированных ванадатных структурах [38,39].

Дегидрирующие свойства алюмованадиевых систем в реакции окислительного дегидрирования этана могут быть заметно улучшены при их промотировании добавками молибдена и/или фосфора [40,41].

Исследование Mo-, V- и Mo-V-содержащие катализаторы, нанесенных на мезопористый оксид алюминия и обычный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (образцы готовились методом «мокрой» пропитки), показало [40], что преобладающие структурные формы ванадия как в алюмованадиевых, так и в модифицированных молибденом алюмованадиевых образцах, относительно слабо агрегированы, а ионы ванадия в них имеют сравнительно низкие значения координационных чисел; молибден при этом присутствует преимущественно в виде мономерных или полимерных тетраэдрически координи-



*Рис. 3. Предполагаемая структура активных центров окислительного дегидрирования углеводородов на алюмованадиевых катализаторах: (а) изолированные аморфные ванадаты (структурата типа  $[V_3O_8]^{3-}$ ); (б) структура типа «поливанадатной» цепи [37].*

рованных структур. Результаты физико-химических исследований (ТПВ, СДО в УФ/видимой областях, КР-спектроскопия) указывают на отсутствие заметного химического взаимодействия между соединениями молибдена и ванадия в нанесенных Mo-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системах. При этом V-содержащие катализаторы примерно в 4 раза более активны в окислительном дегидрировании этана, чем алюмомолибденовые системы. Установлено, что смешанные Mo-V-содержащие катализаторы проявляют наивысшую селективность (что может быть вызвано наличием синергетического эффекта между Mo и V), а катализаторы, приготовленные с использованием мезопористого оксида алюминия, во всех случаях были более активны и селективны, чем образцы на основе обычного γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40]. Хаддадом и др. [41] были синтезированы и исследованы нанесенные на γ-оксид алюминия (и обогащенные молибденом) MoO<sub>x</sub>--, MoVO<sub>x</sub>- (Mo/V = 11) и MoVPO<sub>x</sub>-системы (Mo/V = 11, V/P = 1), активность которых в реакции окислительного дегидрирования этана возрас- тала в ряду: MoO<sub>x</sub> < MoVO<sub>x</sub> < MoVPO<sub>x</sub>. Анализ образцов серии MoVPO<sub>x</sub> показал, что часть Mo в них стабилизируется в виде Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а поверхность состоит из одиночных (Mo- или V-содержащих) и смешанных (Mo-V-содержащих) оксосоединений. По данным ТПВ и РФЭС, ванадий увеличивает восстановляемость Mo-содержащего катализатора, а каталитическая активность MoVPO<sub>x</sub>-образцов определяется как их кислотно-основными, так и окислительно-восстановительными свойствами, связанными с координацией активных форм Mo [41].

Хуарес Лопес и др. [42] исследовали реакцию окислительного дегидрирования этана в присутствии MVSb-оксидов (M = Ni, Co, Bi, Sn) и их бинарных составляющих (суммарное количество нанесенных компонентов не превышало 28 вес.%), нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 400-500°C. В прокаленных NiV/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцах методом РФА, помимо γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были идентифицированы также фазы Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и, в небольшом количестве, NiO. После проведения экспериментов по окислительному дегидрированию этана заметных изменений фазового состава катализаторов не отмечалось. Наивысшая селективность по этилену (до 80%) наблюдалась на смешанных NiVSb-оксидных композициях. Присутствие свободных фаз оксидов никеля и ванадия в составе исследуемых катализаторов отрицательно влияет на их селективность по продуктам дегидрирования. Найдено, что схема процесса окислительного дегидрирования C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> представляет собой систему параллельных реакций образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO и CO<sub>2</sub>, но при больших временах контакта протекают также последовательные реакции дальнейшего окисления этилена и моноксида углерода [42].

В работе [43] изучена активность систем VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> и VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (анатаз), приготовленных

различными методами [44], в реакции парциального окисления этана, которая была затем сопоставлена с аналогичными каталитическими свойствами модельной гетерополикислоты (ГПК) H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, нанесенной на те же самые носители. Найдено, что дисперсность VO<sub>x</sub>-структур и активность исследуемых образцов в реакции образования этилена определяются природой и содержанием активных фаз, типом носителя и методом приготовления (пропитка коллоидным оксидом ванадия раствором, растворами метаванадата аммония или ГПК и закреплением ацетилацетонатного комплекса ванадила). Выход C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> зависит от метода приготовления образцов и уменьшается в ряду: нанесение из коллоидного раствора > закрепление металлоганического комплекса > пропитка растворами неорганических соединений. Наилучшими характеристиками обладают VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>-катализаторы, приготовленные нанесением коллоидного раствора, которые показывают селективность по этилену ~75 мол.% при выходе этилена – 16 мол.%. Уксусная кислота образуется в небольших количествах (выход < 0,2 мол.%) в интервале между 200 и 350°C, причем активность катализаторов в ее образовании уменьшается в ряду: HPA/TiO<sub>2</sub> > HPA/ZrO<sub>2</sub> > VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. В случае VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, уксусная кислота вообще не образуется, что было объяснено более осенним характером поверхности катализатора из-за неполного покрытия носителя VO<sub>x</sub>-формами и наличия свободных участков оксида циркония, прочно связывающих адсорбированную уксусную кислоту (ГПК полностью покрывает поверхность ZrO<sub>2</sub>) [43].

Таким образом, нанесенные ванадийсодержащие катализаторы обладают достаточно высокой активностью в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования алканов.

Реакция неокислительного дегидрирования алканов (в частности, изо-бутана и n-бутана до соответствующих бутенов и водорода) на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе катализируются восстановленными формами оксида ванадия, т.е. ионами V<sup>4+</sup> или V<sup>3+</sup> (либо обоими ионами одновременно); причем ионы V<sup>4+</sup> обладают, по-видимому, более высокой дегидрирующей активностью.

Дегидрирующая активность нанесенных ионов V<sup>4+</sup> зависит от их кислородного окружения и снижается в ряду: квадратная пирамида (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > тетраэдр (SiO<sub>2</sub>) > октаэдр (MgO и CaO).

Для неокислительного дегидрирования циклогексана на TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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. Окислительное дегидрирование алканов (в

частности, этана в этилен) на нанесенных оксиднованадиевых катализаторах, как и в случае нанесенных оксидных Мо-содержащих композиций, протекает по механизму Марса-ван Кревелена, который предполагает стадийную адсорбцию на-

сыщенного углеводорода на кислородном центре с последующей десорбцией молекул воды и олефина и дальнейшей адсорбцией молекулы кислорода на образующихся вакансиях для завершения катализического цикла.

## 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. КузГТУ. 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. КузГТУ. 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. КузГТУ. 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 ванадиймагниевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 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. КузГТУ. 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 нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в восстановленной форме // Вестн. КузГТУ. 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. КузГТУ. 2007. № 6. С.143-150.
8. *Любарский Г.Д., Каган М.Я.* О применении окислов ванадия в качестве катализатора гидрирования и дегидрирования // Докл. АН СССР. 1940. Т. 29. № 8-9. С. 574-575.
9. *Любарский Г.Д.* Каталитическое дегидрирование бутана // Ж. физ. химии. 1940. Т. 14. № 9-10. С. 1375.
10. *Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Получение дивинила каталитической дегидрогенизацией бутилена // Ж. прикл. химии. 1941. Т. 14. № 4-5. С. 435-445.
11. *Корниенко Т.П.* Катализаторы реакций дегидрирования углеводородов. – В кн.: Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. 4. / Под ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наукова Думка. 1977. С. 147-186.
12. *Дадашев Б.А., Алиева С.М., Котов Е.И., Сарыджанов А.А.* Исследование с помощью спектров диффузного отражения валентного состояния ионов ванадия в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах // Азерб. хим. ж. 1978. № 2. С. 31-34.
13. *Harlin M.E., Niemi V.M., Krause A.O.I.* Alumina-Supported Vanadium Oxide in the Dehydrogenation of Butanes // J. Catal. 2000. V. 195. N 1. P. 67-78.
14. *Harlin M.E., Niemi V.M., Krause A.O.I., Weckhuysen B.M.* Effect of Mg and Zr Modification on the Activity of  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts in the Dehydrogenation of Butanes // J. Catal. 2000. V. 203. N 1. P. 242-252.
15. *Шамилов Н.Т.* Изучение физико-химических свойств  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора в реакции дегидрирования изобутана // Вестн. Бакин. ун-та. Сер. естеств. н. 2006. № 3. С. 27-32.
16. *Ma H.-C., Fu Y.-H., Li Y., Wang Z.-L., Zhu W.-C., Wang G.-J.* Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene over  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts: Effects of the Extent of Catalyst Reduction on Catalytic Performance // Pol. J. Chem. 2003. V. 77. N 7. P. 903-908.
17. *Jackson S.D., Rugmini S.* Dehydrogenation of *n*-Butane over Vanadia Catalysts Supported on  $\theta$ -Alumina // J. Catal. 2007. V. 251. N 1. P. 59-68.
18. *Wu Z., Stair P.C.* UV Raman Spectroscopic Studies of  $\text{V}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts in Butane Dehydrogenation // J. Catal. 2006. V. 237. N 2. P. 220-229.
19. *Chang R.-C., Wang I.* Surface Acidity and Basicity of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ : Dehydrogenation and Isomerization of Cyclohexane // J. Catal. 1987. V. 107. N 1. P. 195-200.
20. *Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегоард Й.* Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж. 2000. № 3. С. 69-80.
21. *Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е.* Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. 240 с.
22. *Mamedov E.A., Cortés Corberán V.* Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based

- Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks // Appl. Catal. A. 1995. V. 127. NN 1-2. P. 1-40.
23. *Blasco T., López Nieto J.M.* Oxidative Dehydrogenation of Short Chain Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 117-142.
24. *Cavani F., Ballarini N., Cericola A.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation? // Catal. Today. 2007. V. 127. NN 1-4. P. 113-131.
25. *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.
26. *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.
27. *Barbero B.P., Cadus L.E., Hilaire L.* XPS Studies for Vanadium Pentoxide along the Catalytic Bed: Oxidative Dehydrogenation of Propane // Appl. Catal. A. 2003. V. 246. N 2. P. 237-242.
28. *Hauffe K., Abd El-Salaam K.M.* The Oxidative Dehydrogenation of 1-Butene over Unsupported Vanadium Pentoxide Catalyst // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V. 82. N 12. P. 1321-1326.
29. *Kondratenko E.V., Ovsitser O., Radnik J., Schneider M., Kraehnert R., Dingerdissen U.* Influence of Reaction Conditions on Catalyst Composition and Selective/Non-Selective Reaction Pathways of the ODP Reaction over  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  and  $V_2O_5$  with  $O_2$  and  $N_2O$  // Appl. Catal. A. 2007. V. 319. P. 98-110.
30. *Wachs I.E., Weckhuysen B.M.* Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 67-90.
31. *Concepción P., Navarro M.T., Blasco T., López Nieto J.M., Panzacchi B., Rey F.* Vanadium Oxide Supported on Mesoporous  $Al_2O_3$ . Preparation, Characterization and Reactivity // Catal. Today. 2004. V. 96. N 4. P. 179-186.
32. *Argyle M.D., Chen K., Bell A.T., Iglesia E.* Effect of Catalyst Structure on Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane on Alumina-Supported Vanadia // J. Catal. 2002. V. 208. N 1. P. 139-149.
33. *Argyle M.D., Chen K., Bell A.T., Iglesia E.* Ethane Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. N 21. P. 5421-5427.
34. *López-Nieto J.M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menendez M., Santamaría J.* Oxidative Dehydrogenation of Alkanes over V-Based Catalysts: Influence of Redox Properties on Catalytic Performance // J. Catal. 1999. V. 185. N 2. P. 324-332.
35. *Blasco T., Galli A., López Nieto J.M., Trifirò F.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane and *n*-Butane on  $VO_x/Al_2O_3$  Catalysts // J. Catal. 1997. V. 169. N 1. P. 203-211.
36. *Martínez-Huerta M.V., Gao X., Tian H., Wachs I.E., Fierro J.L.G., Bañares M.A.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts: Relationship between Molecular Structures and Chemical Reactivity // Catal. Today. 2006. V. 118. NN 3-4. P. 279-287.
37. *Klose F., Wolff T., Lorenz H., Seidel-Morgenstern A., Suchorski Y., Piórkowska M., Weiss H.* Active Species on  $\gamma$ -Alumina-Supported Vanadia Catalysts: Nature and Reducibility // J. Catal. 2007. V. 247. N 2. P. 176-193.
38. *Keller D.E., De Groot F.M.F., Koningsberger D.C., Weckhuysen B.M.*  $\Delta O_4$  Upside Down: A New Molecular Structure for Supported  $VO_4$  Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 20. P. 10223-10233.
39. *Keller D.E., Koningsberger D.C., Weckhuysen B.M.* Molecular Structure of a Supported  $VO_4$  Cluster and Its Interfacial Geometry as a Function of the  $SiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , and  $ZrO_2$  Support // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 29. P. 14313-14325.
40. *Solsona B., Dejoz A., Garcia T., Concepción P., López Nieto J.M., Vázquez M.I., Navarro M.T.* Molybdenum-Vanadium Supported on Mesoporous Alumina Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane // Catal. Today. 2006. V. 117. NN 1-3. P. 228-233.
41. *Haddad N., Bordes-Richard E., Hilaire L., Barama A.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene on Alumina-Supported Molybdenum-Based Catalysts Modified by Vanadium and Phosphorus // Catal. Today. 2007. V. 126. NN 1-2. P. 256-263.
42. *Juárez López R., Godjaeva N.S., Cortés Corberán V., Fierro J.L.G., Mamedov E.A.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Supported Vanadium-Containing Oxides // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. N 2. P. 281-296.
43. *Enache D.I., Bordes E., Ensuque A., Bozon-Verduraz F.* Vanadium Oxide Catalysts Supported on Zirconia and Titania. 2. Selective Oxidation of Ethane to Acetic Acid and Ethylene // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. N 1. P. 103-110.
44. *Enache D.I., Bordes-Richard E., Ensuque A., Bozon-Verduraz F.* Vanadium Oxide Catalysts Supported on Zirconia and Titania. 1. Preparation and Characterization // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. N 1. P. 93-102.

Авторы статьи:

Петров

Иван Яковлевич

- канд. хим. наук, научный сотр. лабор. физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Трясунов

Борис Григорьевич

- докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ