

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

XII. СТРУКТУРА НАНЕСЕННЫХ ОКСИД- НОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЕ

Несмотря на значительный прогресс в изучении поверхностных структур в окисленных ванадийсодержащих катализаторах, достигнутый в последние годы, структура восстановленных соединений ванадия (включающих ионы V^{4+} и V^{3+}) остается малоизученной вследствие того, что такие соединения намного труднее характеризовать. Между тем, именно восстановленные формы ванадия являются активными центрами многих катализитических процессов, в том числе реакций дегидрирования углеводородов. В предыдущих статьях [1-5] нами был представлен обзор работ по структуре и фазовому составу оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на различные минеральные носители, в окисленной форме. Настоящая статья посвящена рассмотрению структуры этих систем в восстановленном состоянии.

Объемный оксид ванадия (V) при температурах проведения реакций дегидрирования углеводородов (450-800°C) обычно восстанавливается до V_2O_3 . При этом в зависимости от режима нагрева, навески образца и морфологии гранул V_2O_5 , процесс его восстановления водородом может протекать через ряд промежуточных соединений, основными из которых являются $V_6O_{13}^*$ (или

$V_{12}O_{26}$) с кристаллической решеткой, состоящей из деформированных октаэдров VO_6 , соединенных общими вершинами и ребрами, и VO_2^{**} (или V_2O_4) с кристаллической структурой типа рутила (TiO_2) [6-10].

На поверхности окисленных оксиднованадиевых образцов, как было отмечено в предыдущих обзорах [1-5], наблюдаются главным образом структуры, содержащие ионы V^{5+} . Хотя V^{4+} -содержащие структуры также были зарегистрированы на поверхности окисленных катализаторов, их присутствие более выражено в образцах, подвергнутых углеводородной обработке; причем количество этих структур зависит от степени конверсии алканов, например, этана и *n*-бутана [11]. А, как отмечено в работе Йошиды и др. [12], скорости восстановления бензолом оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 и SiO_2 , в заметной степени зависят также еще от типа носителя и содержания оксида ванадия (V) в образцах. Нанесенные образцы (особенно на основе γ -оксида алюминия) более устойчивы в отношении восстановления, по сравнению с объемным V_2O_5 , и при их восстановлении фаза V_2O_4 не образовывалась. Скорость восста-

новления возрастает с увеличением содержания V_2O_5 и ослаблением прочности его связи с носителем [12].

Наг и Массот [13] с помощью методов ЭСХА и термогравиметрии исследовали влияние процессов восстановления на состояние окисления ионов ванадия в двух сериях окисленных ванадийсодержащих (до 20 вес.% V_2O_5) катализаторов (V/Al_2O_3 и V/SiO_2). Было установлено, что в окисленных V/Al_2O_3 и V/SiO_2 катализаторах ванадий находится в высокодиспергированном (возможно, молекулярнодиспергированном) состоянии (по крайней мере, до концентраций 8,3 и 1,5 атомов V/ nm^2 , соответственно). При восстановлении V/Al_2O_3 катализаторов водородом (при 500°C), как следует из термогравиметрических измерений, ванадий стабилизируется в виде ионов V^{4+} ; в случае же V/SiO_2 катализаторов около 70% ионов V^{5+} переходит в V^{3+} [13].

Данные H_2 -ТПВ показывают [14], что восстанавливаемость соединений ванадия в алюмованадиевых системах (VO_x/Al_2O_3) возрастает параллельно с увеличением степени полимеризации VO_x -структур.

На кривых ТПВ алюмованадиевого образца (10 вес.% V_2O_5/γ - Al_2O_3) наблюдается только один пик поглощения водорода, обусловленный восстановлением ионов V^{5+} до ионов V^{4+} [10]. С увеличением температуры предварительного прокаливания с 823 до 1623 K катализатора максимум этого пика смещается в область более низких температур (с 848 до 782 K), а количество поглощаемого водорода падает; наблюдаемые эффекты становятся наиболее

рии: $a = 11,922 \text{ \AA}$; $b = 3,68 \text{ \AA}$; $c = 10,138 \text{ \AA}$; $\beta = 100,87^\circ$; пространственная группа симметрии $C2/m$; $Z = 2$; $D_x (\rho_{расч.}) = 3,905 \text{ г}/\text{cm}^3$.

** Параметры элементарной ячейки тетрагональной симметрии: $a = 4,5540 \text{ \AA}$; $c = 2,8557 \text{ \AA}$; пространственная группа симметрии $P42/mnm$; $Z = 2$; $D_x (\rho_{расч.}) = 4,650 \text{ г}/\text{cm}^3$.

* Параметры элементарной ячейки моноклинной симмет-

выраженными после прокаливания $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2O_3$ -образца в интервале температур 1323–1623 К. Эти изменения Кумар и др. [10] связывают с процессами спекания и фазовых превращений алюмооксидного носителя (переходами $\gamma\text{-Al}_2O_3$ в δ , θ и $\alpha\text{-Al}_2O_3$) в алюмованадиевом катализаторе, что приводит к ослаблению взаимодействия соединений ванадия с поверхностью оксида алюминия.

При температурно-программированном восстановлении титанванадиевых катализаторов (водородом или монооксидом углерода) стехиометрия реакции описывается простым уравнением (рис. 1), а расход восстанавливющего агента является мерой количества удаляемого кислорода [15].

[16-19].

В частности, авторами [15] показано, что если при восстановлении алюмованадиевых катализаторов с помощью оксида углерода расход CO составляет одну молекулу на два иона ванадия, то при восстановлении с помощью водорода затрачивается 1,5 молекулы H_2 на два иона ванадия. В результате этого образуется одна молекула воды, и один атом водорода хемосорбируется на поверхности катализатора. Описанные схемы восстановления приведены на рис. 2.

Вольпе и Феррейра [20] показали, что количество кислорода, потребляемое при температурно-программированном реокислении поверхности восстановленных низкопроцентных

группами у каждого атома ванадия. Поэтому процесс восстановления этих катализаторов, по мнению авторов [20], может быть выражен схемами, представленными на рис. 3.

В недавно опубликованной статье немецких авторов [21], изучавших состояние окисления и восстанавливаемость ионов ванадия в $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2O_3$ -катализаторах (1,7–15,7 вес.% V) с помощью методов ТПВ, ТПД, РФЭС, РФА и спектроскопии диффузного отражения в ИК-области с Фурье-преобразованием (DRIFTS), было показано, что при содержаниях V < 6,1 вес.% поверхность исследуемых катализаторов покрыта только ванадатными структурами, но при более высоких концентрациях ванадия

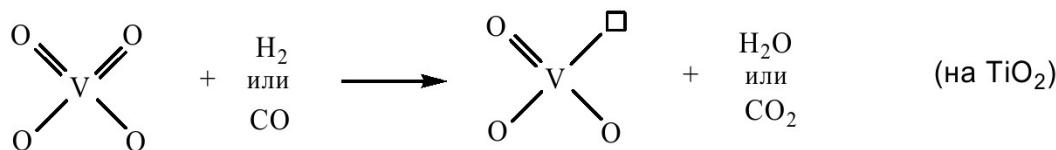


Рис. 1. Схемы восстановления оксиднованадиевых соединений на поверхности V_2O_5/TiO_2 -катализаторов [15].

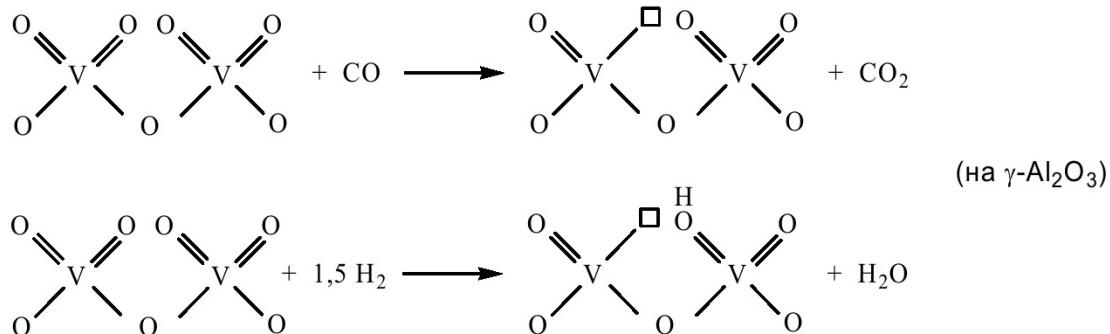


Рис. 2. Схемы восстановления оксиднованадиевых соединений на поверхности $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2O_3$ -катализаторов [15].

Такая же картина имеет место и при восстановлении алюмованадиевых катализаторов с помощью CO. Однако при восстановлении $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2O_3$ -катализаторов водородом, помимо удаления кислорода, может происходить также и хемосорбция водорода на восстановленных центрах, подобно тому, как это имеет место в случае алюмомолибденовых систем

(0,6–2,4 вес.% V) алюмованадиевых катализаторов, выраженное в виде атомного отношения O/V, составляет $\sim 0,5$; эта величина свидетельствует о том, что поверхность $\gamma\text{-Al}_2O_3$ в монослоистых $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2O_3$ -системах с низким содержанием ванадия покрыта скорее не монованадатными, а диванадатными структурами с одной или двумя терминальными $V=O$ -

наблюдалось образование кристаллитов V_2O_5 . В катализаторах, содержащих только ванадатные структуры, в умеренно окислительной среде в состоянии окисления 5+ находится лишь $\approx 30\%$ V, в то время как в катализаторах, содержащих кристаллиты V_2O_5 , таких ионов – около 80%; остальными ионами в обоих случаях являются ионы V(IV). В ТПВ-

экспериментах при атмосферном давлении все исследуемые катализаторы полностью восстанавливались водородом до V(III), причем катализаторы, содержащие только ванадатные структуры, восстанавливались легче, чем образцы, содержащие дополнительно еще и кристаллиты V_2O_5 . Хотя дисперсность соединений ванадия изменялась в ходе окислительно-восстановительных циклов обработки катализаторов (причем по-разному, в зависимости от природы восстановителя – этана или водорода), эти изменения не влияли на максимальное состояние окисления образцов [21].

Согласно данным работы [22], после восстановления V-Ti-O-катализаторов на основе рутила (прогрев в течение 1 ч при атмосферном давлении в среде водорода при 450°C), помимо нестехиометрических твердых растворов на основе рутила TiO_2 ($\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$) и V_2O_5 ($\text{Ti}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_5$), в ванадийтитановых образцах дополнительно появляются фазы V_6O_{13} и V_2O_4 , количество которых возрастает с уменьшением отношения V/Ti.

держит катионные ваканции между плоскостями сдвига, что приводит к появлению соседних связей $\text{V}=\text{O}$ в решетке V_6O_{13} [22].

При восстановлении водородом и последующем реокислении кислородом ванадийтитановых катализаторов (0-100 вес.% V_2O_5) на основе анатаза межфазная граница между кристаллитами V_2O_5 и TiO_2 , образующаяся на стадии приготовления образцов, сохраняется в широком температурном интервале (150 - 500°C) независимо от структуры формирующегося оксида ванадия [23]. Наличие межфазной границы в указанных катализаторах приводит к тому, что если при восстановлении механической смеси V_2O_5 с TiO_2 (как и при восстановлении чистого V_2O_5) регистрируется непрерывный ряд промежуточных структур оксида ванадия ($\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_n\text{O}_{2n+1} \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_n\text{O}_{2n-1} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$), то при восстановлении $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -катализаторов такой гомологический ряд не наблюдается: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow$ рентгеноаморфная фаза $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$ [23].

В ванадийтитановых системах

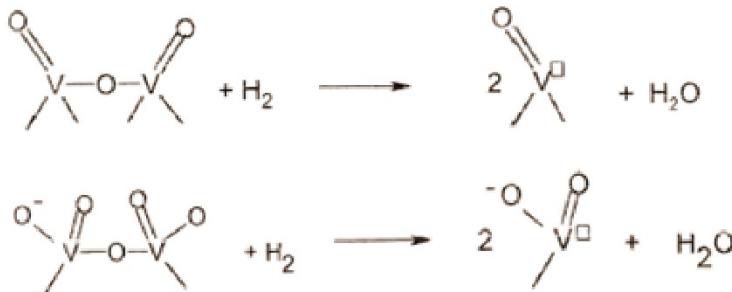


Рис. 3. Восстановление димерных ванадатных структур на поверхности низкопроцентных алюмованадиевых катализаторов [20].

Количество изолированных ионов V^{4+} в оксидах ванадия также возрастает с уменьшением отношения V/Ti. С увеличением степени восстановления возрастает доля V_2O_4 при низких отношениях V/Ti и повышается доля V_6O_{13} – при умеренных значениях этих отношений. с повышением его концентрации в образцах. Фаза V_6O_{13} – нестехиометрична и, вероятно, со-

мех большое влияние на поверхностный гидроксильный покров оксидов титана и ванадия оказывает характер предварительной окислительно-восстановительной обработки катализаторов, что проявляется в том, что при окислении данных образцов концентрация OH-групп возрастает, а при восстановлении – снижается [24]; длительное восстановление в H_2

приводит к разрушению поверхностной оксиднованадиевой структуры, удалению групп V-OH и реанимированию поверхностных Ti-OH-групп. Помимо этого имеет место и при восстановлении монослойных алюмомолибденовых катализаторов [25].

Согласно результатам Киненски и сотр. [26], на кривых температурно-программированного восстановления оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , наблюдался лишь один характерный пик; при этом восстанавливаемость оксиднованадиевых соединений зависела, главным образом, от свойств носителя, и в значительно меньшей степени – от содержания V_2O_5 . Температура максимума поглощения водорода на кривых ТПВ нанесенных оксиднованадиевых катализаторов возрастает в ряду $\text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{MgO}$ [26]. Однако, по данным авторов работы [27], более легкая восстанавливаемость наблюдалась не у $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -катализаторов, а у $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов (катализаторы готовились методом «сухой» пропитки); при этом степень восстановления менялась по длине реактора и зависела от типа носителя. Более того, на кривых температурно-программированного восстановления ванадиймагниевых катализаторов водородом позднее [28] были обнаружены не один, а два пика в области между 500 и 750°C , которые были отнесены к восстановлению ионов V^{5+} в искаженных тетраэдрах VO_4 и к восстановлению ионов V^{5+} , принадлежащих к объемному ортованадату магния, соответственно.

Олтофом и сотр. [29] с помощью ряда спектроскопических методов (БТСРСП, КР-спектроскопия и СДО) было исследовано влияние восстановления в водороде на структуру диспергированных оксидов VO_x ($0,46$ - $11,1 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,

ZrO_2 и HfO_2 . Нанесенный оксид ванадия на всех носителях присутствовал, главным образом, в виде монованадатов, доля которых снижалась в ряду: $\text{HfO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. Согласно полученным результатам, восстановление нанесенных систем в H_2 приводило к незначительным и достаточным ограниченым изменениям в структуре диспергированного оксида ванадия, за исключением алюмованадиевых образцов, где V_2O_5 превращался в поливанадаты [29].

Природа и окислительно-восстановительные свойства соединений ванадия в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах (в качестве носителей использовались Al_2O_3 , MgO , Mg-Al -гидротальцит ($\text{Al/Mg} = 0,33$) и алюмомагниевая шпинель ($\text{Al/Mg} = 3,0$) изучались также в работе Консепсьона и сотр. [30]. Результаты ТПВ и ИК-спектроскопии адсорбированного CO , по их данным, свидетельствуют о различной восстанавливаемости соединений ванадия, обусловленной кислотно-основным характером оксиднометаллического носителя. Это подтверждается спектрами ЭПР как прокаленных, так и восстановленных образцов. Восстановление ионов V^{5+} до V^{3+} легче происходит, по-видимому, на более кислых оксидах металлов. Кроме того, на более кислотных носителях наблюдается и более высокая реокисляемость соединений V^{4+} и V^{3+} , по сравнению с основными подложками. На основных оксиднометаллических носителях восстанавливаемость, по-видимому, тормозится, приводя к преимущественному образованию ионов V^{4+} , хотя при высоких температурах восстановления ионы V^{3+} на них также образуются. В ИК-спектрах адсорбированного CO при увеличении основности носителя наблюдался также сдвиг частоты поглощения карбонила в комплексах $\text{V}^{4+}\text{-CO}$ и $\text{V}^{3+}\text{-CO}$ в сторону более низких частот, что

может быть связано с электронодонорным влиянием носителя на электронную плотность в поверхностных соединениях ванадия [30].

Чешскими авторами [31] исследованы парамагнитные свойства восстановленных $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Хотя в условиях проводимых экспериментов ($T = 298$ и 77K) только ионы V^{4+} могли давать ЭПР-сигнал, его максимальная интенсивность в случае $\text{V}_2\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов наблюдалась не при средней степени окисления ванадия $x = 4$, а при $x = 4,5$. По мнению чешских авторов, это объясняется наличием на поверхности восстановленных $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов пар ионов V^{4+} , не активных в ЭПР. Доля таких пар возрастает с увеличением числа слоев оксида ванадия (V) на поверхности алюмооксидного носителя (полислоев V_2O_5), т.е. с увеличением содержания ванадия в катализаторах [31]. С другой стороны, Новиньска и Въенцковски [32] обнаружили три различных сигнала ЭПР от ванадильных комплексов в алюмованадиевых катализаторах, подвергнутых различным предварительным обработкам (прокаливание в течение 2 ч при 450 - 600°C , затем восстановление водородом при 400°C в течение 2 ч). Анализ спектральных параметров показывает, что ванадильные комплексы в этих катализаторах различаются как по степени делокализации неспаренного электрона, так и по длине связи V=O . Различные значения параметров спектров ЭПР в исследуемых ванадильных комплексах указывают на их различную локализацию на поверхности оксида алюминия. На основе геометрического анализа внешних (выходящих на поверхность) плоскостей кристалла оксида алюминия было найдено, что ванадильные комплексы с симметрией C_{4v} могут располагаться на плоскости (100), на катионных слоях C и D плоскости (110), а также на дис-

локациях плоскости (111) Al_2O_3 , что, в конечном счете, и объясняет, по мнению авторов [32], наличие трех типов сигналов ЭПР.

В алюмованадиевых катализаторах, как гидратированных, так и негидратированных, фаза оксида алюминия мало влияет на структуру и восстанавливаемость поверхностных соединений VO_x [33]. Чэри и др. [34] изучили методом ЭПР ряд восстановленных V_2O_5 катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (содержание V_2O_5 варьировалось от 3,41 до 20,11 вес.%). По их данным, при 300 K алюмованадиевые катализаторы с низким содержанием V_2O_5 не давали сигналов ЭПР, но при 109 K их ЭПР-спектры соответствовали изолированным ионам V^{4+} или $(\text{V}\cdots\text{O})^{2+}$ в лигандном поле аксиальной симметрии, которое обеспечивало им искаженно-октаэдрическое или искаженно-тетраэдрическое окружение кислородными ионами. Анализ сверхтонкой структуры ЭПР-спектров показывает, что при концентрациях $\text{V}_2\text{O}_5 \geq 9,84$ вес.% параллельные компоненты аксиальных ЭПР-спектров в области низких полей проявляли дублетную структуру, указывая на присутствие двух различных типов ионов V^{4+} . Концентрация ионов V^{4+} с более интенсивной серией параллельных компонентов ЭПР-спектров достигала максимума в образце с 20,11 вес.% V_2O_5 . Вторая, более слабая серия параллельных (сателлитных) компонентов ЭПР-спектров, также обусловленная ионами V^{4+} , по мнению авторов [34], возникает из относительно нестабильного промежуточного соединения, чьи лиганда состоят из адсорбированных кислородов. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как известно, обладает кристаллической структурой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая представляет собой структуру обращенной дефектно-упорядоченной шпинели с вакансиями как ионов Al^{3+} (в тетраэдрических и октаэдрических центрах), так и ионов ки-

слорода (только в октаэдрических центрах). Таким образом, ионы V^{4+} могут либо замещать ионы Al^{3+} в структуре алюмооксидного носителя, либо просто заполнять собой октаэдрические и/или тетраэдрические ваканции решетки $\gamma-Al_2O_3$. Поскольку прямое замещение ионов Al^{3+} ионами V^{4+} (учитывая условия приготовления катализаторов и размеры ионов) представляется довольно затруднительным, заполнение октаэдрических и тетраэдрических пустот последними кажется энергетически более выгодным. Таким образом, авторы [34] приписывают две серии пиков со сверхтонкой структурой ионам V^{4+} , занимающим соответственно вакантные октаэдрические и тетраэдрические центры решетки $\gamma-Al_2O_3$. Следовательно, на поверхности восстановленных $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов имеются достаточно однородно диспергированные ионы V^{4+} с тетраэдрическим и плоско-пирамидальным окружениями. Анализ относительных интенсивностей ЭПР-спектров от двух различных ионов V^{4+} показывает, что один из этих двух типов центров (вероятнее всего, октаэдрически или плоско-пирамидально координированные ионы V^{4+}) явно преобладает над другим. Хотя, возможно, существует динамическое равновесие между различными типами центров V^{4+} , которое зависит от концентрации V_2O_5 в катализаторе [34].

По данным ЭПР [35], в окисленных алюмованадиевых образцах, помимо ионов V^{5+} , присутствуют также ионы V^{4+} (типа I). Последние представляют собой ионы V^{4+} в тетраэдрическом окружении с наличием ковалентно-связанного кислорода, что указывает на присутствие мостиков V-O-V. При вакуумировании окисленных образцов при 773 К интенсивность сигналов ЭПР заметно возрастает (~ 1,5-2 раза) преимущественно за счет появления ионов V^{4+} типа II, для кото-

рых характерным является отсутствие координации по шестому месту (очевидно, в результате удаления ковалентно-связанного лиганда из связи V-O-V) [35]. Прогрев алюмованадиевых образцов в присутствии CO при $T \geq 423$ К сопровождается ростом интенсивности сигнала ЭПР от ионов V^{4+} типов I и II. Увеличение интенсивности определяется в основном ростом концентрации ($V=O$)²⁺ типа II в координации тетрагональной пирамиды, а появление уширенного сигнала свидетельствует об образовании ассоциатов парамагнитных ионов. При температурах взаимодействия ~ 573 К основной вклад в интенсивность спектра ЭПР от V^{4+} вносит уширенный сигнал. При температурах взаимодействия с CO выше 673 К наблюдается резкое падение интенсивности сигнала ЭПР от V^{4+} , что может быть обусловлено как образованием «кластеров» из парамагнитных ионов, так и дальнейшим восстановлением ионов V^{4+} [35].

Акимото и др. [36] методами ЭПР, РФА и ИК-спектроскопии исследовали реакционную способность (реокисляемость) ионов V^{4+} в V_2O_5 -катализаторах, нанесенных на поверхность различных носителей. Найдено, что ионы V^{4+} , образующиеся в алюмованадиевых (при атомном отношении $V/Al \leq 10/90$) и ванадиймагниевых (при атомном отношении $V/Mg \leq 30/70$) системах, характеризуются сверхтонкой структурой в спектрах ЭПР и окисляются с большим трудом, тогда как ионы V^{4+} , образующиеся на поверхности SiO_2 (при атомном отношении $V/Si \geq 5/95$), дают синглетный сигнал в спектрах ЭПР и окисляются сравнительно легко. Оба эти типа ионов V^{4+} были зафиксированы в V_2O_5/Al_2O_3 -образцах при атомных отношениях $V/Al \geq 20/80$. Аналогичные сигналы наблюдаются также и в случае V_2O_5/TiO_2 -катализаторов ($V/Ti = 5/95$), но часть ионов V^{4+} ,

имеющих сверхтонкую структуру в ЭПР-спектрах, здесь все же окислялась, что авторы [36] объясняют более высокой подвижностью решеточного кислорода в оксиде титана по сравнению с другими носителями. Реакционноспособные (т.е. окисляющиеся) ионы V^{4+} , как было показано с помощью РФА, находятся преимущественно в составе кристаллической фазы V_2O_5 и образуются в результате удаления поверхностного кислорода, тогда как нереакционноспособные (т.е. неокисляющиеся) ионы V^{4+} образуются в результате твердофазной реакции из высокодиспергированных ионов ванадия на стадии приготовления катализаторов [36].

Уeda [37] исследовал ЭПР-спектры ионов ванадия, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO или CaO , восстановленные водородом при 500°C. В случае $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 или TiO_2 основной спектральный компонент ЭПР-спектров может быть приписан к иону V^{4+} . Анализ полученных результатов, дополненный расчетом спектров ЭПР, показал, что на катализаторе, проявлявшем высокую активность в селективном восстановлении NO_x с помощью NH_3 , ион V^{4+} обладал высоко заполненной орбиталью d_{xy} , тогда как на катализаторе с низкой активностью ион V^{4+} имел орбиталь d_{xy} с низкой спиновой плотностью. На MgO ион ванадия восстанавливается до V^{2+} , а на CaO ЭПР-сигналов от ионов ванадия вообще не наблюдалось [37].

Группа мексиканских исследователей [38] изучила влияние добавок гидратированных оксидов алюминия на восстанавливаемость ванадийтитановых катализаторов (весовое отношение $TiO_2/Al_2O_3 = 1:1$). Указанные материалы были охарактеризованы с помощью ТПВ, КР-спектроскопии и измерений теплот реокисления образцов, предварительно восстановленных в CO при 770 К. В

качестве TiO_2 -носителей были использованы анатаз или рутил, которые допировались различными кристаллическими модификациями гидратов алюминия (бемитом, гиббситом, байеритом) с последующей прокаливанием модифицированных носителей при 870 К. КР-спектры полностью окисленных, выдержаных на воздухе образцов, содержащих 4 вес.% V, показывают присутствие на их поверхности полимерных поливанадатов, но не изолированных мономерных соединений, и эти образцы обладали различной структурой и восстанавливаемостью. В ходе температурно-программированного восстановления образцов V/TiO_2 (рутит) и V/TiO_2 (анатаз) оксид ванадия (V) восстанавливался до V(III) и V(IV), соответственно; при этом наблюдалась серия пиков восстановления, обусловленных наличием кристаллического V_2O_5 и аморфного оксида ванадия. В образцах $V/TiO_2-Al_2O_3$ количество поверхностного ванадия составляло 6-8 мкмоль V/m^2 , что обеспечивало образование хорошо диспергированного, аморфного оксида ванадия. В ходе температурно-программированного восстановления отмечались следующие особенности: добавление фазы байерита к анатазу или рутилу повышало потребление H_2 до 100%, что свидетельствовало об образовании ионов V(III) и V(II), соответственно. Однако при добавлении bemита или гиббсита к любой из модификаций оксида титана

оксид ванадия восстанавливался только до V(IV). Введение кислорода при 473 К к предварительно восстановленным образцам окисляло приблизительно одну треть от общего количества восстановленных ионов ванадия. Значения теплот реокисления, изменяющиеся в пределах от 400 до 500 кДж/моль O_2 , являются характеристиками силы связей кислород-ион ванадия для диспергированной фазы оксида ванадия. Эти значения были выше ожидаемых для объемной фазы оксида ванадия (V), и они указывали на увеличение стабильности оксиднованадиевых частиц (в отношении восстановления) в результате их взаимодействия с носителем [38].

Степень восстановления ванадийциркониевых катализаторов и их способность к реокислению также во многом определяются характером структуры поверхностных оксиднованадиевых соединений [39], что оказывает значительное влияние на их катализическую активность. По данным Де и Кунзру [39], исследовавшим восстанавливаемость V_2O_5/ZrO_2 -образцов (1,6-22,7 вес.% V_2O_5), отношения H/V для стехиометрических реакций восстановления $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ и $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ на этих катализаторах составляют соответственно 1:1 и 1:2. Все субмонослойные (степень покрытия поверхности ZrO_2 оксидом ванадия < 1 монослоя) и монослойные ванадийциркониевые катализаторы имели промежуточные значения от-

ношений H/V между этими двумя крайними случаями, что свидетельствует о том, что часть оксида ванадия (V) либо не восстанавливается совсем, либо подвергается лишь частичному восстановлению до V^{4+} . Полное восстановление наблюдалось только в случае высококонцентрированных ванадийциркониевых катализаторов (18 вес.% V_2O_5), а также для объемного оксида ванадия (V) [39].

Таким образом, анализ приведенных выше литературных данных позволяет сделать следующие выводы: 1) оксид ванадия (V) в диспергированном состоянии на поверхности минеральных носителей восстанавливается и реокисляется легче, чем объемная фаза V_2O_5 , но глубина его восстановления при этом ниже (обычно до V^{4+} и V^{3+}); 2) скорость восстановления нанесенных ванадийсодержащих катализаторов возрастает с увеличением содержания V_2O_5 и повышением степени полимеризации поверхностных VO_x -структур; 3) оксид ванадия (V) на поверхности кислотных носителей восстанавливается легче, чем на основных подложках; 4) в процессе восстановления монослойных оксиднованадиевых катализаторов, как и при восстановлении нанесенных оксидномолибденовых образцов, происходит частичное разрушение структуры и «сжатие» монослоя V_2O_5 с высвобождением поверхности исходного носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические 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 катализические 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 катализические 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 катализитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 10. Структура и фазовый состав окисленных ванадийсиликатных и ванадиймагниевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №5 . С.73-80ю
5. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализитические 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.81-90ю
6. *Фомин А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К.* Оксидные ванадиевые бронзы. –М.: Наука. 1978. – 176 с.
7. *Bosch H., Kip B.J., Van Ommen J.G., Gellings P.J.* Factors Influencing the Temperature-Programmed Reduction Profiles of Vanadium Pentoxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80 (I). N 9. P. 2479-2488.
8. *Maciejewski M., Reller A., Baiker A.* Influence of the Grain Morphology of V_2O_5 on Its Reduction-Reoxidation Behaviour // Thermochim. Acta. 1985. V. 96. N 1. P. 81-90.
9. *Janssen F.J.J.G.* Temperature-Programmed Reduction of Unsupported Molybdena and Vanadia Catalysts by Ammonia and Hydrogen // J. Therm. Anal. 1991. V. 37. N 6. P. 1281-1288.
10. *Chary K.V.R., Kishan G., Kumar C.P., Sagar G.V.* Structure and Catalytic Properties of Vanadium Oxide Supported on Alumina // Appl. Catal. A. 2003. V. 246. N 2. P. 335-350.
11. *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.
12. *Yoshida S., Iguchi T., Ishida S., Tarama K.* Some Physico-Cheical Properties of Vanadium Oxide Supported on Silica or γ -Alumina // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 2. P. 376-380.
13. *Nag N.K., Massoth F.E.* ESCA and Gravimetric Reduction Studies on V/Al_2O_3 and V/SiO_2 Catalysts // J. Catal. 1990. V. 124. N 1. P. 127-132.
14. *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.
15. *Haber J., Kozłowska A., Kozłowski R.* The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds // J. Catal. 1986. V. 102. N 1. P. 52-63.
16. *Massoth F.E.* Studies of Molybdena-Alumina Catalysts. II. Kinetics and Stoichiometry of Reduction // J. Catal. 1973. V. 30. N 2. P. 204-217.
17. *Hall W.K., Massoth F.E.* Studies of Molybdena-Alumina Catalysts. III. Hydrogen Retention of Reduced Catalysts // J. Catal. 1974. V. 34. N 1. P. 41-49.
18. *Hall W.K., Lo Jacono M.* The Surface Chemistry of Molybdena-Alumina Catalysts // Proc. 6th Int. Congr. Catal. London. July 12-16, 1976. (G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tomkins, Eds.). – The Royal Chemical Society: London. 1976. V. 1. P. 246-260.
19. *Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonelle J.P.* Study of the Reduction of MoO_3 - γ Al_2O_3 and WO_3 - γ Al_2O_3 Catalysts by Laser Raman Spectroscopy // J. Mol. Struct. 1986. V. 143. Pt. 6. P. 259-262.
20. *Ferreira L.F., Volpe M.* A Combined Theoretical and Experimental Study of VO_x/γ - Al_2O_3 Catalyst // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 149. NN 1-2. P. 33-42.
21. *Klose F., Wolff T., Lorenz H., Seidel-Morgenstern A., Suchorski Y., Piórkowska M., Weiss H.* Active Species on γ -Alumina-Supported Vanadia Catalysts: Nature and Reducibility // J. Catal. 2007. V. 247. N 2. P. 176-193.
22. *Andersson A., Andersson S.L.T.* Characterization of Vanadium Oxide Catalysts in Relation to Activities and Selectivities for Oxidation and Ammonoxidation of Alkylpyridines // Solid State Chemistry of Tungsten Oxide Supported on Alumina // Solid State Chem. in Catalysis (R.K. Grasselli and J.F. Brazdil, Eds.). – ACS Symp. Ser. 279 (186th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington D.C. Aug. 18 - Sept. 2. 1983). – Amer. Chem. Soc.: Washington D.C. 1985. P. 121-142.
23. *Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Ануфриенко В.Ф., Гаврилов В.Ю.* Особенности структуры восстановленных оксидных ванадийтитановых катализаторов // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 145-150.
24. *Topsøe N.-Y.* Characterization of the Nature of Surface Sites on Vanadia-Titania Catalysts by FTIR // J. Catal. 1991. V. 128. N 2. P. 499-511.
25. *Fransen T., Van der Meer O., Mars P.* Investigation of the Surface Structure and Activity of Molybdenum Oxide-Containing Catalysts. An Infrared Study of the Surface Structure of Molybdena-Alumina Catalysts // J. Catal. 1976. V. 42. N 1. P. 79-86.
26. *Kijenski J., Baiker A., Glinski M., Dollenmeier P., Wokaun A.* Monolayers and Double Layers of Vanadium Pentoxide on Different Carriers: Preparation, Characterization, and Catalytic Activities // J. Catal. 1986. V. 101. N 1. P. 1-11.
27. *Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G.* Oxidative Dehydrogenation of Propane on V_2O_5/Al_2O_3 and

- V_2O_5/TiO_2 Catalysts: Understanding the Effect of Support by Parameter Estimation // Appl. Catal. A. 2004. V. 265. N 1. P. 103-113.
28. 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.
29. Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia E. Effects of Support Composition and Pretreatment Conditions on the Structure of Vanadia Dispersed on SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 7. P. 1516-1528.
30. Concepción P., Knözinger H., López-Nieto J.M., Martínez-Arias A. Characterization of Supported Vanadium Oxide Catalysts. Nature of the Vanadium Species in Reduced Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. N 10. P. 2574-2582.
31. Stopka P., Čížek M. Study of the V_2O_5/Al_2O_3 Catalyst of the $NO+NH_3$ Reaction // Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. V. 57. N 5. P. 1023-1027.
32. Nowińska K., Więckowski A.B. VO^{2+} Ions in Vanadia-Alumina Catalysts Studied by EPR // Z. Phys. Chem. 1989. Bd. 162. N 2. S. 231-244.
33. Wu Z., Kim H.-S., Stair P.C., Rugmini S., Jackson S.D. On the Structure of Vanadium Oxide Supported on Aluminas: UV and Visible Raman Spectroscopy, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, and Temperature-Programmed Reduction Studies // J. Phys. Chem. 2005. B. V. 109. N 7. P. 2793-2800.
34. Chary K.V.R., Reddy B.M., Nag N.K., Subrahmanyam V.S., Sunandana C.S. An ESR Study of Reduced V_2O_5 Catalyst on $\gamma-Al_2O_3$ Carrier // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 12. P. 2622-2624.
35. Давыдов А.А. Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов (CO , NO). IX. Ионы ванадия на поверхности ванадийсодержащих катализаторов // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 333-340.
36. Akimoto M., Usami M., Echigoya E. Carrier Effect on the Nature of V^{4+} and Active Oxygen Species in Vapor-pHase Oxidation of Butadiene over Supported Divanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. N 8. P. 2195-2199.
37. Ueda H. The Study of Carrier Effects on the ESR of Vanadium Ions Formed inSupported Catalysts, as Assisted by Spectrum Calculation // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. N 7. P. 1905-1910.
38. Martinez S., Morales R., Cárdenas-Galindo M.G., Rodríguez A.G., Pedraza F., Handy B.E. Reducibility, Heats of Re-oxidation, and Structure of Vanadia Supported on TiO_2 and $TiO_2-Al_2O_3$ Supports Used as Vanadium Traps in FCC // Thermochim. Acta. 2005. V. 434. NN 1-2. P. 74-80.
39. De M., Kunzru D. Oxidative Dehydrogenation of Propane on V_2O_5/ZrO_2 Catalyst // Catal. Lett. 2004. V. 96. NN 1-2. P. 33-42.

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

ХIII. КИСЛОТНО- ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих статьях [1-6] был представлен обзор работ по структуре и фазовому составу окисленных и восстановленных оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на различные минеральные носители. Здесь мы рассмотрим кислотно-основные свойства этих систем в окисленном и восстановлен-

ном состояниях.

Кислотные свойства окисленных алюмованади- евых катализаторов

Большинство работ по кислотности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов было выполнено на алюмованадиевых композициях [7-19]. Так, в совместных работах чешских и казахских авторов [7,8] на основе анализа ИК-спектров и измерений температурно-программированной десорбции адсорбированного аммиака и пиридина было изучено влия-

ние содержания ванадия на относительную силу и концентрацию сильных кислотных центров в V_2O_5/Al_2O_3 катализаторах. Чистый дегидратированный оксид алюминия, используемый в качестве носителя (как правило, в виде γ - или η - Al_2O_3), обладает только льюисовой кислотностью и не содержит на своей поверхности бренстедовских кислых центров [20]. Авторами работ [7,8] найдено, что увеличение концентрации ванадия в катализаторах приводит к практически линейному повышению силы их