

- 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

льюисовских кислотных центров (оцениваемой по смещению положения полос поглощения адсорбированных молекул аммиака, остающихся после десорбции адсорбированного NH_3 при 250°C). Рост электроноакцепторной способности оксида алюминия при добавлении к нему ионов ванадия подтверждается также и увеличением доли прочно связанных оснований (NH_3 и пиридин) при более высоких температурах их десорбции [7,8]. К аналогичным выводам пришли позднее Бласко с сотр. [9] при исследовании серии алюмованадиевых катализаторов с различной концентрацией V_2O_5 (0-6,3 вес.% V). Вместе с тем, по данным Зоу и др. [19], нанесение V_2O_5 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к изменению природы кислотности алюмованадиевых образцов, т.е. наблюдается переход от кислотности, связанной с оксидом алюминия (главным образом, льюисовские центры), к кислотности, связанной с оксидом ванадия (главным образом, бренстедовские центры), что сопровождается уменьшением силы кислотных центров.

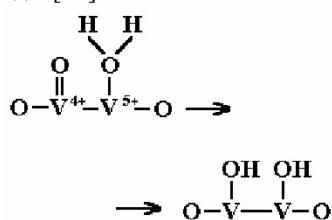
Исследование кислотных свойств поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (0-10 вес.% V_2O_5) по ИК-спектрам адсорбированного пиридина (PyH) показывает [10], что ионы ванадия не меняют характер кислотности Al_2O_3 . При небольших концентрациях ванадия не изменяется и общее количество кислых центров. Установлено, что ионы ванадия уменьшают лишь прочность связи пиридина с поверхностью, но мало влияют на общую его адсорбцию при низких температурах ($25\text{-}100^\circ\text{C}$). Скорее всего, ионы ванадия просто уменьшают силу льюисовских центров, доступных для адсорбции пиридина. Данные по адсорбции PyH заставляют предположить, что кислые центры на поверхности Al_2O_3 и алюмованадиевых катализаторов неоднородны по силе, а до-

бавление ионов ванадия приводит к более однородному их распределению, увеличивая долю более слабых. Это относится, прежде всего, к центрам, доступным для адсорбции пиридина при комнатной температуре (т.е. в случае неактивированной адсорбции). Ионы ванадия увеличивают также долю центров с меньшей энергией активации адсорбции, особенно подобный эффект проявляется у катализаторов с умеренной концентрацией V_2O_5 (2-3 вес.%). Результаты ИК-спектроскопии адсорбированного PyH показывают, что при низких концентрациях V_2O_5 большая часть нанесенных ионов ванадия входит в состав ванадат-анионов и, по-видимому, не является льюисовскими кислыми центрами. В частности, на катализаторе 1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ практически весь пиридин связан с ионами алюминия, и роль V_2O_5 сводится лишь к изменению свойств льюисовских кислых центров, присутствующих в Al_2O_3 [10].

Новиньска [11-13] опубликовала серию статей, посвященных изучению структуры, кислотности и каталитических свойств алюмованадиевых катализаторов. Катализаторы готовились методами пропитки оксида алюминия (получен гидролизом изопропилата алюминия с последующим прокаливанием при 800°C в течение 6 ч) раствором ацетилацетоната ванадила в хлороформе или смещением раствора оксалата ванадила с мокрым гидроксидом алюминия с последующими сушкой (120°C , 24 ч) и прокаливанием (600°C , 6 ч) ванадий-содержащих прекурсоров на воздухе. С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, а также методами титрования *n*-бутиламином и NaOH были изучены кислотные характеристики данных образцов [11]. Как и в работе [10], обнаружено, что добавление ионов ванадия к Al_2O_3 вызывает рост общей кислотности ката-

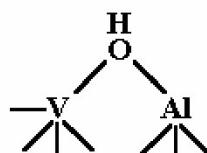
лизаторов и приводит к появлению протонной кислотности; причем сила протонных центров достаточна для образования ионов пиридиния, стабильных на поверхности катализаторов вплоть до 300°C . Новиньска [12] предполагает, что кислотные центры образуются в результате взаимодействия обоих компонентов алюмованадиевых катализаторов (V_2O_5 и Al_2O_3). Помимо бренстедовских центров, на поверхности алюмованадиевых образцов присутствуют также и льюисовские кислые центры, которые более характерны для исходного оксида алюминия, и где бренстедовские центры не детектировались. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что ионы ванадия способствуют протонизации поверхностных OH -групп [12]. Концентрация и сила бренстедовских кислых центров зависят как от содержания V_2O_5 , так и от способа приготовления катализатора. Наблюдается тесная взаимосвязь между кислотностью алюмованадиевых катализаторов и их катализитической активностью в реакциях кислотно-основного типа: так, максимумы кислотности в области 10-20 вес. % V_2O_5 и 70 вес.% V_2O_5 совпадают с максимумами активности алюмованадиевых катализаторов в реакциях дегидратации изопропилового спирта и изомеризации бутена-1 [11,12]. На поверхности всех исследованных алюмованадиевых катализаторов присутствовали центры с кислотной силой $\text{H}_o \geq -3,0$; кроме того, обнаружено также небольшое количество кислотных центров, более сильных, чем вышеупомянутые, что следует из измерений катализитической активности в реакции скелетной изомеризации циклогексена, но эта активность оказалась ниже, чем у чистого Al_2O_3 [11]. Данные ИК- и ЭПР-спектроскопии [13] указывают на присутствие ионов V^{5+} и V^{4+} на поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов и свидетельств-

вуют о том, что часть ионов ванадия, находящаяся на поверхности оксида алюминия, взаимодействует с сильными льюисовскими центрами. При этом кислород решетки оксида ванадия вступает с ними в сильное взаимодействие вследствие легкой поляризуемости связи $V=O$, в результате чего количество сильных кислотных центров снижается, что подтверждается уменьшением катализической активности алюмованадиевых образцов в реакции изомеризации циклогексена [11]. Другим следствием присутствия ионов V^{5+} и V^{4+} на поверхности оксида алюминия является образование мостиковых связей $Al-O-V$ в дополнение к мостикам $Al-O-Al$, присущим на чистом Al_2O_3 . Кроме того, на поверхности алюмованадиевых образцов присутствуют также и гидроксильные группы. На поверхности чистого V_2O_5 эти группы образуются в результате диссоциативной адсорбции паров воды [13]:



OH -группы, образующиеся на ионе V^{5+} , имеют слабый кислотный характер, подобно гидроксильным группам, существующим на поверхности чистого Al_2O_3 . С другой стороны OH -группы, образующиеся в результате миграции протона от диссоциативно адсорбированной молекулы воды на кислороде, соединенном с ионом V^{4+} , имеют слабую основную природу. Когда поверхностный ион V^{5+} связан мостиковым кислородом с поверхностным октаэдрическим ионом Al^{3+} (координационные числа – соответственно 5 и 6), то остаточный заряд на атоме кислорода составляет $-0,5$, а на гидроксильной группе (образующейся в результате добавления протона к

вышеупомянутому атому кислорода) – $+0,5$. Такое значение говорит о том, что гидроксильная группа имеет ту же силу, что и наиболее кислая OH -группа поверхности оксида алюминия, т.е. ее кислотная сила относительно низкая [13]. Если же ион ванадия с координационным числом (5) образует мостиковую связь с поверхностным тетраэдрически координированным ионом Al^{3+} , то остаточный заряд на атоме кислорода составляет $-0,25$, а на OH -группах – $+0,75$, что приводит к формированию сильного кислотного центра, который протонирует намного легче, чем самый сильный бренстедовский центр на оксиде алюминия [20]:



По этой причине, вероятно, протонодонорные центры на алюмованадиевых катализаторах способны образовывать ион пиридиния, тогда как подобные центры на оксиде алюминия не образуются. Принимая во внимание присутствие вышенназванных трех катионов с различной координацией, можно ожидать, что ионы кислорода, связанные мостиковыми связями, будут иметь различное окружение и, следовательно, различный остаточный заряд. Остаточный заряд на атоме кислорода определяет природу образующейся гидроксильной группы. Расчеты суммы заряда кислорода и суммарной силы электростатических связей кислородного аниона с соседними катионами (т.е. заряда катиона, деленного на координационное число) показывают, что большинство гидроксильных групп на поверхности алюмованадиевых катализаторов имеют кислотную природу, в отличие от чистого Al_2O_3 , где гидроксили в большинстве своем основны [20].

С уменьшением содержания оксида алюминия в алюмованадиевых системах снижается и сила их кислотных центров. Удаление гидроксильных групп в результате высокотемпературной обработки приводит к образованию координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} , V^{5+} и V^{4+} , которые играют роль льюисовских кислых центров. Наличие ионов Al^{3+} , V^{5+} и V^{4+} в тесной близости друг с другом, причем в сильно асимметричном окружении, генерирует гидроксильные группы более кислого характера, чем OH -группы на поверхности чистых оксида алюминия или оксида ванадия. Эти более кислые OH -группы легко удаляются при нагревании, что приводит к выходу на поверхность координационно-ненасыщенных катионов, образующих льюисовские кислотные центры. В результате таких превращений наблюдается рост общей кислотности катализаторов при определенных соотношениях $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13].

Данные ИК-спектроскопии аммиака, адсорбированного на поверхности окисленного 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, также указывают на присутствие как льюисовских, так и бренстедовских кислотных центров (L- и B-центров) [14].

Причем L-центрами являются как ионы V^{5+} , так и ионы V^{4+} ; указанные центры характеризуются полосами поглощения соответственно в области ~ 1260 и 1245 cm^{-1} ($\delta_s \text{ NH}_3$). Для B-центров характерна интенсивная полоса поглощения при $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$. В окисленном 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе не обнаружено полос поглощения, указывающих на адсорбцию ионов NH_4^+ на катионах Al^{3+} носителя, что свидетельствует о том, что ванадийоксидная фаза в данном случае покрывает всю поверхность алюмооксидного носителя. Это подтверждается и ИК-спектрами адсорбированного CO_2 : не обнаружено образования бикарбонатных соединений, характерных для поверх-

ности оксида алюминия [14]. Кроме того, на достаточно равномерное покрытие поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ванадиевыми структурами в окисленном 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце указывает практически полное отсутствие в ИК-спектрах гидроксильных групп, принадлежащих оксиду алюминия, а также координационно-ненасыщенных катионов Al^{3+} , определяемых по ИК-спектрам адсорбированного CO [15,16]. В ИК-спектре такого катализатора наблюдается также полоса поглощения при $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, относящаяся к валентным (V=O)³⁺-связям. Эта полоса состоит из нескольких компонентов, что указывает на неоднородность фрагментов, в которые входят группировки (V=O)³⁺. Наличие, наряду с этой полосой, полосы поглощения при $\sim 815 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о присутствии связей V-O-V. Все ванадильные группы находятся в местах, доступных для адсорбатов, так как в присутствии воды или NH_3 происходит практически полное исчезновение полосы поглощения при $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$. Резко снижается ее интенсивность и при восстановлении катализатора [16].

Анализ изменений ИК-спектров аммиака (адсорбированного при 293 К на окисленной поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) в

cm^{-1}). Сравнение этих данных со спектрами аммиака, полученными для Al_2O_3 , показывает полное закрытие катионов Al^{3+} поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соединениями ванадия (V), так как в спектрах не наблюдалось полос поглощения при 1300 и 1275 cm^{-1} , характерных для NH_3 , координированного ионами Al^{3+} на поверхности Al_2O_3 [16].

Эти данные показывают, что образующиеся кластеры ванадийоксидного соединения равномерно распределены по поверхности Al_2O_3 , все катионы V^{5+} доступны для адсорбатов, и, следовательно, ванадиевые кластеры не являются объемными образованиями, а представляют собой двухмерные структуры с возможным наращиванием второго и даже третьего слоя (рис. 1,2). С наличием именно второго слоя (либо ассоциированных катионов V^{5+}), очевидно, следует связать и присутствие сильных В-центров в нанесенных оксидно-ванадиевых катализаторах. В-центры можно представить в виде протона, компенсирующего в качестве катиона заряд сразу нескольких анионов, принадлежащих формирующейся дисперсной двухмерной фазе типа V_2O_5 (рис. 2) [16].

Причем эти В-центры являются сильными, и, как и в

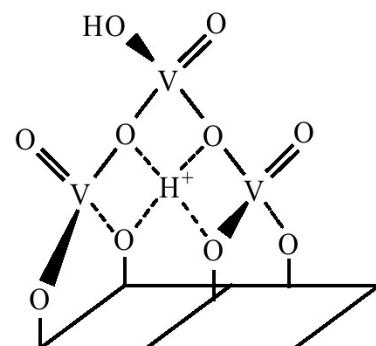


Рис. 2. Наращивание второго слоя катионов ванадия (V) в нанесенных монослойных оксидно-ванадиевых катализаторах [16].

Согласно результатам ИКФП-спектроскопии адсорбированного пиридина [18], количество льюисовских кислых центров в $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах снижается с повышением содержания V_2O_5 в интервале 4,3-21,66 вес.% V_2O_5 (образцы готовились методом адсорбции ванадийсодержащих соединений из органического раствора). В то же время количество бренстедовских кислых центров при этом возрастает, достигая максимума при 11,8 вес.% V_2O_5 . Дальнейшее увеличение концентрации V_2O_5 в катализаторах приводит к снижению количества бренстедовских кислых центров [18].

ИК-спектры адсорбированного пиридина, а также результаты $\text{H}_2\text{-TPB}$ -экспериментов и *in situ* КР-спектроскопии показывают [21], что в субмонослоевой области (< 1 монослоя V_2O_5) количество поверхностных бренстедовских кислых центров в нанесенной катализической системе $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастают параллельно с увеличением степени полимеризации VO_x -структур.

Найдено также [22], что кислотность $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов уменьшается при переходе от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

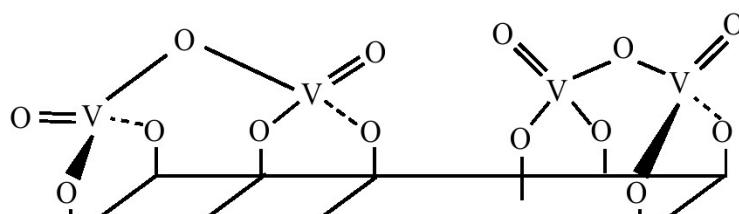


Рис. 1. Ассоциированные ионы ванадия (V) в двухмерных структурах на поверхности монослойных $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ --, V/TiO_2 - или V/SiO_2 -катализаторов [16].

процессе десорбции показывает, что аммиак, координированный ионами V^{5+} (полоса поглощения $\delta_s \text{ NH}_3$ при $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$), полностью десорбируется до 573 К, и наблюдается лишь небольшое количество окисленных комплексов аммиака (полосы поглощения при 1440 и 1570 cm^{-1}

случае V/TiO_2 - и V/SiO_2 -систем с большим содержанием ванадия, они протонируют молекулы этилена и пропилена с образованием изопропилатных и этилатных поверхностных соединений. Координации CO и NO с окисленными ионами ванадия не обнаружено [16,17].

Кислотные свойства окисленных ванадийтитановых и ванадийсиликатных катализаторов

Кислотные свойства по-

верхности окисленных V/TiO_2 - и V/SiO_2 -систем во многом аналогичны соответствующим параметрам поверхности окисленных алюмованадиевых катализаторов. Результаты по адсорбции NH_3 показали присутствие на поверхности ванадийтитановых образцов [16,23,24] как бренстедовских, так и льюисовских кислых центров, тогда как на поверхности чистых оксидов V_2O_5 и TiO_2 преобладали соответственно только бренстедовские и льюисовские кислотные центры. Причем величина отношения числа бренстедовских центров к льюисовским в ванадийтитановых катализаторах зависит от количества $V-OH^-$ и $V=O$ -групп, содержания оксида ванадия в образцах или степени покрытия поверхности носителя оксидом ванадия, а также от степени окисления ванадия [23]. Это совпадает с результатами, полученными ранее Иномата и др. [25], которые установили, что при повышении содержания V_2O_5 до 5 мол.% количество бренстедовских кислых центров возрастает, а количество льюисовских кислых центров снижается; причем на поверхности V_2O_5/TiO_2 -катализаторов с содержанием $V_2O_5 > 10$ мол.% присутствуют уже только бренстедовские кислые центры [25]. Обнаружено [24], что льюисовские кислые центры превращаются в бренстедовские при введении паров воды. Исходя из значений коэффициентов поглощения ИК-полос поглощения пиридина при 1530 cm^{-1} (бренстедовский центры) и 1440 cm^{-1} (льюисовские центры), Мията и др. [24] оценили количество обоих типов кислотных центров. Это позволило авторам [24] сделать вывод, что кислотные центры, входящие в состав двухмерного монослоя оксиднованадиевых соединений на поверхности TiO_2 , являются более сильными кислотами Бренстеда, чем кислотные центры, присутствующие в кристаллическом пентоксиде ванадия. Как и в случае алюмована-

диевых систем [16,17], на окисленных ванадийтитановых образцах, а также на ванадийтитановых образцах, восстановленных аммиаком, никакой адсорбции NO не наблюдалось; такая адсорбция происходила только на образцах, восстановленных водородом [23]. Поверхностная кислотность нанесенных оксиднованадиевых катализаторов на основе TiO_2 и SiO_2 изучена также в работе Зоу и сотр. [19] методами микрокалориметрии и ИК-спектроскопии адсорбированного аммиака. Полученные параметры кислотности (природа, количество и сила кислотных центров) авторы [19] соотнесли с поверхностными структурами оксиднованадиевых соединений, присутствующими в исследуемых катализаторах и определенными с помощью методов рентгеновской дифракции и УФ-спектроскопии. Было установлено, что структура поверхностных соединений ванадия и степень их дисперсности, зависящие от природы носителя и содержания нанесенного ванадия, сильно влияют на поверхностную кислотность образцов. Оксид ванадия (V) хорошо диспергируется на поверхности TiO_2 с образованием изолированных тетраэдрических и полимерных поверхностных (двухмерных) структур. При низких содержаниях ванадия (3% V_2O_5/TiO_2) поверхность катализатора, по-видимому, содержит структуру неполного двухмерного монослоя с концевыми $Ti-O-V-OH$ -группами, обладающими сильной бренстедовской кислотностью с начальной теплотой адсорбции аммиака около 140 кДж/моль. С другой стороны, в катализаторе 10% V_2O_5/TiO_2 имеется полимерная двухмерная структура оксида ванадия (V), включающая группы $V-O-V-OH$, которые проявляют слабую бренстедовскую кислотность с теплотой адсорбции аммиака 90 кДж/моль. На поверхности SiO_2 соединения ванадия обычно

находятся в виде поликристаллического V_2O_5 даже в катализаторе с низким содержанием ванадия (3% V_2O_5); причем кристаллиты V_2O_5 содержат одинаковое количество бренстедовских и льюисовских кислых центров. Образец с 25% V_2O_5/SiO_2 содержит уже значительное количество кристаллитов V_2O_5 на поверхности с начальной теплотой адсорбции аммиака 105 кДж/моль и степенью покрытия поверхности носителя ("кислотной" емкостью) – около 600 ммоль/г адсорбированного аммиака. На поверхности образца с 25% V_2O_5/TiO_2 также образуются кристаллиты V_2O_5 , которые проявляют кислотные свойства, аналогичные наблюдаемым в случае образцов с 25% V_2O_5 на SiO_2 или $\gamma-Al_2O_3$ [19].

Кислотно-основные свойства нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в восстановленной форме

Предварительное восстановление алюмованадиевых катализаторов усиливает влияние добавок ионов ванадия на рост электроноакцепторной способности оксида алюминия (т.е., льюисовской кислотности). При этом льюисовские кислые центры на восстановленном алюмованадиевом образце (15% V_2O_5/Al_2O_3) отличаются по своему характеру от аналогичных центров на окисленном катализаторе; эти центры образуются при взаимодействии носителя с сильно восстановленными ионами ванадия (V^{3+}) [7]. С другой стороны, согласно данным Ишиды и сотр. [26,27], сильные кислые льюисовские центры, образующиеся на поверхности катализатора 5% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ после его восстановления при $450^\circ C$, могут быть обусловлены ионами V^{4+} ; эти центры способны прочно адсорбировать CO (теплота адсорбции 90 кДж/моль). Однако такие центры не образуются после восстановления катализаторов 5% V_2O_5/SiO_2 и

5% V₂O₅/MgO [26].

Восстановленный при 773 К в H₂ 10%V₂O₅/Al₂O₃-катализатор содержит преимущественно ионы V³⁺ [14]. Адсорбция аммиака на таком образце приводит к появлению полос поглощения при 1220 см⁻¹ (асимметричной со стороны высоких частот), а также полос в области 1620, 3270 и 3360 см⁻¹, которые могут характеризовать деформационные и валентные колебания координационно-связанного аммиака, наиболее вероятно, на координационно-ненасыщенных ионах V³⁺. Действительно, δ_s NH₃ наиболее чувствительна к электроноакцепторному состоянию центров адсорбции и понижается с уменьшением акцепторной способности катиона. Понижение δ_s NH₃ координационно-связанного аммиака от 1250 см⁻¹ для окисленного образца до 1220 см⁻¹ – для восстановленного можно связать с уменьшением акцепторной способности ионов ванадия (L-центров) при восстановлении. На это указывает и изменение электроотрицательностей катионов ванадия в ряду V⁵⁺ > V⁴⁺ > V³⁺ при переходе от V⁵⁺ (1,9) к V³⁺ (1,7). В пользу такого отнесения свидетельствует также и более низкая термостабильность координированного аммиака в случае восстановленного катализатора. Однако наличие в ИК-спектрах восстановленного

10%V₂O₅/Al₂O₃-катализатора также еще и полос поглощения в области 1020 см⁻¹ (v V⁵⁺=O) и ~ 1250-1260 см⁻¹ (δ_s NH₃ на ионах V⁵⁺) свидетельствует о том, что ионы V⁵⁺ также присутствуют на поверхности восстановленного алюмованадиевого катализатора. На поверхности восстановленного

10%V₂O₅/Al₂O₃-катализатора имеются также и ионы V⁴⁺ (которые, согласно данным ЭПР, координируют аммиак), но их концентрация очень мала; они дают лишь небольшой вклад в общее поглощение координированного аммиака в области

1200-1260 см⁻¹ (частота δ_s NH₃ на ионах V⁴⁺ составляет ~ 1245 см⁻¹) и не проявляются в виде явной полосы [14,16].

Адсорбция аммиака на восстановленном 10%V₂O₅/Al₂O₃-катализаторе, так же как и в случае восстановленных V/SiO₂- и V/TiO₂-катализаторов с повышенным содержанием ванадия, не приводит к появлению полосы поглощения иона аммония, т.е. восстановление катализатора вызывает потерю бренстедовской кислотности [16]. Как было отмечено выше, присутствие В-центров в ванадийсодержащих образцах обусловлено наличием полимерных ванадийоксидных образований. При восстановлении катализаторов происходит удаление кислорода из мостиков V-O-V, и стабилизация ионов H⁺, связанных с мостиковым кислородом в поверхностном оксиднованадиевом слое, становится невозможной. Данные по адсорбции NO и CO полностью подтверждают предложенную схему [16]. Как и в случае алюмомалибденовых систем [28], восстановление монослойных алюмованадиевых катализаторов приводит к некоторому сжатию монослоя и высвобождению поверхности алюмооксидного носителя для адсорбции NH₃. Так, при повышении температуры десорбции в спектрах восстановленных ванадийсодержащих катализаторов наблюдаются полосы поглощения (δ_s NH₃ ~ 1285 см⁻¹), отсутствующие в спектрах окисленных образцов и близкие к наблюдаемым в спектрах аммиака, адсорбированного на Al₂O₃. Вместе с тем, наиболее сильные L-центры Al₂O₃, характеризующиеся полосой поглощения при ~ 1300 см⁻¹, остаются закрытыми и для сильно восстановленных алюмованадиевых катализаторов [14].

Изучение адсорбции NO и CO на 10%-ом V₂O₅/Al₂O₃ показало, что как окисленные алюмованадиевые образцы, так и образцы, восстановленные в CO

при T < 573 К, не адсорбируют NO [16,17]. На таких катализаторах не обнаружено и координации CO. Адсорбция NO и CO наблюдалась только на восстановленных образцах, содержащих координационно-ненасыщенные ионы V⁴⁺ и V³⁺. На «слабовосстановленном» образце наблюдаются две слабые полосы поглощения при 1785 и 1910 см⁻¹. С увеличением степени восстановления (прогрев в CO при 673 и 773 К) в спектре адсорбированного NO появляются новые полосы поглощения при 1705 и ~ 1835 см⁻¹ и увеличивается интенсивность полос поглощения при 1775 и 1910 см⁻¹. Поскольку «слабовосстановленный» образец содержит координационно-ненасыщенные ионы V⁴⁺, появление полос поглощения при 1785 и 1910 см⁻¹ в спектре адсорбированного NO, очевидно, связано с образованием динитрозильных комплексов NO с ионами V⁴⁺. Образец, восстановленный прогревом в CO при 773 К, содержит координационно-ненасыщенные ионы V³⁺, способные адсорбировать молекулы CO (~ 1282 см⁻¹), поэтому появление полос поглощения при 1705 и 1835 см⁻¹ в спектре NO, адсорбированного на таком образце, по-видимому, обусловлено образованием комплексов динитрозильного типа с ионами V³⁺. Наблюдаемые нитрозильные комплексы частично разрушаются вакуумированием при комнатной температуре; их полное разрушение достигается лишь длительной откачкой при температуре 373 К. Спектры реадсорбированных CO и NO указывают на частичное окисление восстановленных центров при адсорбции NO. Примечательно, что в ходе десорбции NO даже на образце, содержащем лишь V⁴⁺, происходит реокисление поверхности катализатора молекулами NO, о чем свидетельствует появление N₂O. Это также подтверждает присутствие на поверхности катализаторов ассоциирован-

ных (кластерированных) состояний ванадийоксидной фазы, т.е. ионов ванадия, находящихся на расстояниях, обеспечивающих образование связей V-O-V [16,17].

При восстановлении алюмованадиевого катализатора генерируются также и основные центры, локализованные на поверхности Al_2O_3 [26,27]. V_2O_5 , нанесенный на Al_2O_3 , взаимодействует преимущественно с основными центрами оксида алюминия, тогда как V_2O_5 , нанесенный на $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, взаимодействует с кислотными центрами алюмосиликата, уменьшая тем самым их кислотность [26].

Восстановление $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию льюисовских кислых центров, которые способны сильно адсорбировать CO (теплота адсорбции 90 кДж/моль) [26]. В случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ таких сильных кислот не образуется. Хотя при нанесении V_2O_5 на Al_2O_3 количество основных центров на нем снижается, при восстановлении алюмованадиевых катализаторов частично их количество вновь возрастает [26].

Позднее Ишида и сотр. [29] изучили влияние природы но-

сителя на кислотность ванадийсодержащих катализаторов, восстановленных с помощью CO. Предварительно восстановленные при 670°C катализаторы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявили высокую активность в реакции полимеризации C_2H_4 при 70°C, в то время как она была очень низкой в присутствии $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторов и совсем не наблюдалась в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ -катализаторов. Было показано, что активность исследованных катализаторов в реакции полимеризации тесно связана с количеством находящихся на их поверхности сильных кислотных центров льюисовского типа, которые авторы [29] приписывают ионам V^{4+} . Активность в реакции гидрирования этилена на алюмованадиевых катализаторах также протекает на кислых льюисовских центрах, но сила у них меньше, чем у центров, катализирующих полимеризацию C_2H_4 [27].

Поверхность частично восстановленного ванадийтитанового катализатора с предварительно адсорбированным NH_3 может быть окислена монооксидом азота (NO) уже при комнатной температуре, что сопровождается превращением льюисовских кислых центров в брен-

стедовские (появление в ИК-спектрах полос поглощения от ионов NH_4^+) [23]. Наличие взаимодействия NO с поверхностными формами NH_4^+ указывает на участие бренстедовских кислых центров, а, следовательно, и V-OH-групп в осуществлении процесса DeNO_x (селективного восстановления оксидов азота до N_2 аммиаком) [23].

Таким образом, анализ литературы показывает, что на поверхности окисленных оксиднованадиевых катализаторов (нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 или SiO_2) присутствуют как льюисовские, так и бренстедовские кислые центры (L- и В-центры). Их соотношение зависит как от содержания нанесенного V_2O_5 , так и от природы используемого носителя, причем с увеличением концентрации V_2O_5 отмечается тенденция к возрастанию количества бренстедовских кислых центров и снижению количества льюисовских кислых центров. При восстановлении нанесенных оксиднованадиевых катализаторов их льюисовская кислотность падает, а бренстедовская – вообще исчезает.

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 оксидномолибде-

вых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 12. Структура поверхности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в восстановленной форме // Вестн. КузГТУ. 2007. № 6. С.136-143.

7. Sobalik Z., Pour V., Sokolova L.A., Nevskaia O.V., Popova N.M. Effect of Vanadium Content on the Character of Acidic Sites on V_2O_5/Al_2O_3 Catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. N 2. P. 297-301.

8. Sobalik Z., Pour V., Dosumov K., Sokolova L.A. IR Study of Ammonia Adsorption on Lewis Acidic Sites on a V_2O_5/Al_2O_3 Catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. N 2. P. 442-447.

9. 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.

10. Спиридонова Д.В., Фокина Е.А., Спиридонов К.Н., Крылов О.В. О влиянии ионов ванадия на кислотные и каталитические свойства нанесенных ванадийалюминиевых катализаторов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1495-1500.

11. Nowińska K. The Nature of Acid Centres of Vanadia-Alumina Catalysts // Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. chim. 1980. V.28. N 4. P. 329-340.

12. Nowińska K. A Study of the Activity of Vanadia-Alumina Catalysts for Acid-Catalyzed Reactions // Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. chim. 1980. V.28. N 4. P. 315-327.

13. Nowińska K. Spectroscopic Characterization of $V_2O_3-Al_2O_3$ System // Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. chim. 1980. V.28. NN 11-12. P. 741-753.

14. Давыдов А.А. ИК-спектры аммиака, адсорбированного на V_2O_5/Al_2O_3 . Влияние степени восстановления на адсорбцию NH_3 // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 5. С. 894-899.

15. Давыдов А.А. ИК-спектроскопическое установление спилловера углерод-кислородных частиц при взаимодействии пропилена с V_2O_5/Al_2O_3 // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1803-1810.

16. Давыдов А.А. Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 6. С. 1056-1067.

17. 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.

18. Akbas A., Mitzel H., Hönicke D. Investigation of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalysts by FTIR // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 59. N 1. P. 59-65.

19. Zou H., Li M., Shen J., Auroux A. Surface Acidity of Supported Vanadia Catalysts // J. Therm. Anal. Cal. 2003. V. 72. N 1. P. 209-221.

20. Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. N 1. P. 31-70.

21. Martinez-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.

22. 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.

23. 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.

24. Miyata H., Fujii K., Ono T. Acidic Properties of Vanadium Oxide on Titania // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84 (I). N 9. P. 3121-3128.

25. Inomata M., Mori K., Miyamoto A., Uti T., Murakami Y. Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts. 1. V_2O_5/TiO_2 (Anatase), V_2O_5/TiO_2 (Rutile), and V_2O_5/TiO_2 (Mixture of Anatase and Rutile) // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 5. P. 754-761.

26. Ishida S., Imamura S., Fujimura Y. Acid-Base Properties of Supported Vanadium Oxide Catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. N 2. P. 453-459.

27. Ishida S., Imamura S., Iwaki A., Fujimura Y. Active Sites for Hydrogenation on Reduced $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. N 2. P. 481-486.

28. 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.

29. Ishida S., Imamura S., Ren F., Tatematsu Y., Fujimura Y. Ethylene Polymerization on Lewis Acid Sites of a Reduced V_2O_5/Al_2O_3 Catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 46. N 1. P. 199-207.

Авторы статей:

Петров

Иван Яковлевич

- канд. хим.наук, научн. сотр. лаб. физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Трясунов

Борис Григорьевич

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