

УДК 542.941.8:542.973:546.77

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНИДИЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ . I

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКИСЛЕННЫХ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Композиции на основе нанесенных оксидов переходных металлов VIB и VB групп Периодической системы широко используются в качестве катализаторов самых разнообразных процессов нефтехимии и нефтепереработки (гидроочистка, изомеризация, ароматизация, дегидрирование,dealкилирование, гидрокрекинг, парциальное окисление и др.). В качестве подложек для указанных катализаторов чаще всего применяют минеральные носители, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , алюмосиликаты и т.д., обладающие высокой удельной поверхностью, прочностью и термической стабильностью. При нанесении оксидного компонента на минеральный носитель теоретически можно ожидать четыре типа различных взаимодействий (рис. 1) [1,2]:

- 1) образование кристаллитов нанесенной фазы;
- 2) образование мономолекулярной дисперсии нанесенного компонента (моносвой);
- 3) образование на подложке новой фазы поверхностного соединения нанесенного компонента с носителем;
- 4) диффузия ионов нанесенного компонента в решетку носителя (твердый раствор или объемная фаза трехмерной соли).

Характер такого взаимодействия во многом определяет структуру и каталитические свойства синтезируемых нанесенных катализаторов. Как показали Франсен и сотр. [1,3], этот характер взаимодействия нанесенного зависит, в первую очередь, от двух параметров: температуры прока-

ливания образцов на стадии их приготовления и отношения заряда катиона используемого носителя к его радиусу (z/r). При низких значениях z/r преимущественно образуются соли и твердые растворы (структура 4 на рис. 1), при высоких значениях z/r преобладает агрегированная фаза нанесенного оксида (структура 1 на рис. 1), и при умеренных значениях z/r формируется структура монослоистого типа (структура 2 на рис. 1). Однако, помимо чисто термодинамических факторов, и кинетические факторы также могут играть важную роль: так, даже при высоких значениях z/r может быть получена монослоистая структура, которая фактически представляет собой “двухмерную соль” на поверхности носителя (структура 3 на рис. 1) [1].

Нанесенные оксидные катализаторы монослоистого типа

Наибольший практический интерес среди описанных выше систем представляют как раз катализаторы монослоистого типа, в которых активный компонент стабилизирован в максимально дисперсном состоянии, что обеспечивает его высокую поверхность, доступность для молекул реагирующего вещества, а также эффективность и экономичность использования нанесенного оксида (особенно, если он является дефицитным и дорогостоящим материалом). Впервые термин “оксидный моносвой” был предложен Расселом и Стоуксом [4] при изучении активности $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции дегидроциклизации *n*-гептана; максимальная активность при этом наблюдалась, когда поверхность Al_2O_3 была полностью покрыта монослоем оксида молибдена (VI) ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы были приготовлены пропиткой носителя раствором парамолибдата аммония с последующим прокаливанием импрегнаторов). Было показано, что, подобно каталитически активным металлам, которые обладают бесспорными преимуществами в случае использования их в высокодисперсной форме, нанесенный оксид также наиболее эффективен, когда он присутствует в виде максимально тонкого слоя на поверхности подложки [4].

Понятие «моносвой нанесенного оксида на поверхности носителя» может подразумевать как адсорбцию нанесенного компонента только на специфических участках поверхности носителя (так что лишь часть поверхности подложки оказывается покрытой активным компонентом), так и

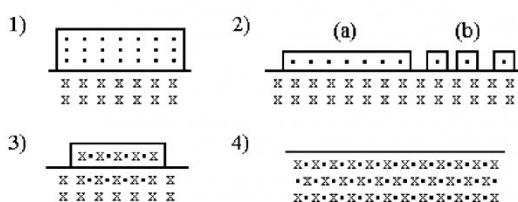


Рис. 1. Возможные взаимодействия между нанесенным оксидом металла и носителем в нанесенных оксидных катализаторах [1,46]: 1) агрегация нанесенной фазы; 2) образование монослоя: (а) полное покрытие поверхности и (б) дисперсия нанесенной фазы; 3) “двухмерная соль”; 4) трехмерная соль или твердый раствор [1,2].

полное покрытие поверхности носителя нанесенным компонентом (т.е. «свободные», не занятые нанесенным оксидом участки поверхности носителя отсутствуют). Критерию полного монослойного покрытия поверхности носителя нанесенным оксидом соответствует одновременное выполнение целого ряда условий, основными из которых являются следующие [1]:

1) расчетное значение площадки, занимаемой единичной группой нанесенного оксида металла на поверхности носителя ($\Phi_{\text{Me-Ox}}$) должно быть того же порядка, что и для аналогичной площадки в чистом оксиде нанесенного металла Me-Ox;

2) отсутствие «свободной» (не занятой нанесенным оксидом) поверхности оксидного носителя (отсутствие поверхностных OH-групп) должно быть подтверждено данными ИК-спектроскопии;

3) отсутствие дифракционных линий кристаллической фазы нанесенного оксида или его соединений с носителем на рентгенограммах нанесенных катализаторов;

4) монослой нанесенного оксида, на свойства которого оказывает влияние природа носителя, должен хотя бы в нескольких реакциях проявлять каталитические свойства, отличные от каталитических свойств объемной фазы данного оксида;

5) в катализаторах, полученных методом равновесной адсорбции количество нанесенного оксида на единицу поверхности не должно зависеть от места в слое адсорбента и времени адсорбции.

По данным адсорбционных измерений [5], величина площадки, занимаемая одной молекулой MoO_3 при полном монослойном покрытии поверхности оксида алюминия соединениями молибдена в алюмомолибденовых катализаторах, составляет $\sim 17\text{-}20 \text{ \AA}^2$, что очень близко теоретически рассчитанному значению по формуле Брунауэра, Эммета и Теллера ($\sim 15,4 \text{ \AA}^2$) [4].

Концепция оксидного монослоя в дальнейшем получила немало подтверждений, поскольку было установлено, что, помимо MoO_3 , аналогичные монослои образуют и другие оксиды (V_2O_5 , CrO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 и т.д.) на поверхности различных носителей, таких как Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и др. [1,3,6-9]. В то же время на поверхности двухвалентных оксидов (MgO , CoO и CdO), а также на поверхности SiO_2 и ZrO_2 (в случае приготовления молибденодержащих катализаторов методом равновесной адсорбции из водных растворов), монослойную структуру MoO_3 получить не удалось [1]. Нанесенные Mo- и V-содержащие системы относятся к числу наиболее типичных и широко применяемых на практике представителей катализаторов монослойного типа, которые в последние годы стали интенсивно использовать в процессах непрерывного и, в особенности, окислительного дегидрирования углеводородов. С другой стороны, нанесенные хромоксидные композиции (в первую очередь, алюмохромовые) уже свыше 50 лет широко используются в качестве катализато-

ров дегидрирования углеводородов и на сегодняшний день относятся к числу наиболее изученных контактов, используемых в промышленной практике; как и Mo- и V-содержащие системы, их также в последние годы начали широко применять в процессах окислительного дегидрирования углеводородов. Структуре и каталитическим свойствам нанесенных Mo-, V- и Cr-содержащих систем посвящен ряд великолепных обзоров [6, 10-24]; однако остается еще немало противоречий в результатах, полученных различными авторами, и до сих пор пока еще отсутствует единая точка зрения относительно природы активных центров, механизмов превращений углеводородов и роли промоторов в формировании активных свойств указанных катализаторов.

В предлагаемой серии обзоров нами предпринята попытка обобщить накопленный к настоящему времени литературный материал, касающийся методов приготовления, структуры, поверхностных свойств и каталитической активности нанесенных оксидных Mo-, V- и Cr-содержащих композиций в процессах окислительного и неокислительного дегидрирования углеводородов. Основное внимание при этом будет уделено катализаторам на алюмооксидной основе, поскольку данные системы обладают высокой дегидрирующей активностью, повышенной термической стабильностью, и они более широко используются в промышленной практике по сравнению с контактами, приготовленными на основе других минеральных носителей.

Методы пропитки и характер распределения молибдена в импрегнированных алюмомолибденовых катализаторах

Алюмомолибденовые (AM) катализаторы с успехом применяются сейчас в целом ряде процессов переработки углеводородного сырья (гидроочистка, гидрокрекинг, риформинг, изомеризация, полимеризация, метатезис и др.) [15].

В большинстве случаев (особенно в лабораторных условиях) AM-катализаторы получают методом пропитки (импрегнирования) гранулированного оксида алюминия; для этого используются, главным образом, низкотемпературные модификации Al_2O_3 (γ или η -фазы), характеризующиеся высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой. В качестве молибденового компонента обычно применяют водный раствор гептамолибдата (парамолибдата) аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При этом в AM-образцах, синтезированных методом «сухой» пропитки (когда объем пропитывающего раствора соответствует объему пор носителя), практически всегда наблюдается градиент концентрации нанесенного компонента (MoO_3) по грануле катализатора [25-27]. На распределение молибдена по грануле катализатора в значительной степени оказывают влияние условия сушки AM-образцов. Так, быстрая сушка катализатора, импрегнированного солями

молибдена, приводила к гетерогенному распределению металла по грануле образца, причем эта гетерогенность обусловлена процессом переноса раствора из мезо- и макропор в микропоры катализатора с помощью капиллярных сил [26,27]. Необходимо отметить, что, в отличие от образцов, полученных методом «сухой» пропитки, АМ-катализаторы приготовленные методом равновесной адсорбции (т.е. в процессе обмена поверхностных гидроксильных групп на молибдат-ионы в избытке раствора), имеют довольно равномерное распределение MoO_3 по зерну катализатора [28,29]. Значительно реже нанесенные алюмомолибденовые катализаторы готовят смешением соединений молибдена с гидроксидом алюминия [24], соосаждением из растворов солей алюминия и молибдена [59], осаждением MoO_3 из газовой фазы [в виде паров $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$] [3,5] или диспер-

нию времени десорбции, концентрации раствора NH_4OH , стадии сушки и типа пропитки на характеристики получаемых профилей типа «яичного белка и желтка» был предложен качественный механизм, основанный на относительных скоростях десорбции и диффузии ионов MoO_4^{2-} , происходящих при пропитке образцов раствором аммиака. Физико-химическое исследование экструдатов Mo/γ-оксид алюминия с различным радиальным профилем активного компонента, выполненное с помощью ряда методов, показало постепенное увеличение степени взаимодействий «нанесенный Mo-носитель» и степени дисперсности Mo в ряду: «яичный желток» < равномерное < «яичный белок» < «яичная скорлупа». Похожая закономерность (равномерное < «яичный желток» < «яичный белок» < «яичная скорлупа») наблюдается и для числа активных центров на поверхно-

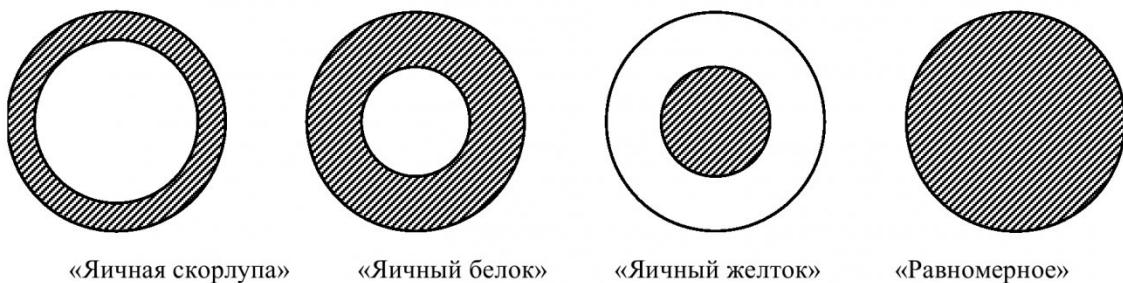


Рис. 2. Различные типы профилей распределения оксида молибдена (VI) по грануле алюмомолибденовых катализаторах (области гранул катализатора, в которых концентрируется молибден, обозначены штриховкой) [36]

гированием частиц MoO_3 на поверхности алюмооксидного носителя при термической обработке механических смесей MoO_3 и Al_2O_3 [30-35].

Влияние профилей распределения молибдена на свойства алюмомолибденовых катализаторов с одним и тем же содержанием MoO_3 подробно исследовано в работе Гоулы и др. [36], которые синтезировали АМ-образцы с 4-мя различными распределениями активного компонента по грануле экструдата $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (как в аксиальном, так и в радиальном направлениях): 1) распределение типа «яичной скорлупы»¹; 2) распределение типа «яичного белка»; 3) распределение типа «яичного желтка» и 4) равномерное распределение (рис. 2).

Равномерное распределение и распределение типа «яичной скорлупы» достигались пропиткой экструдатов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно щелочными и кислыми растворами гептамолибдата аммония. Профили типа «яичного желтка и белка» получали соответственно из профилей равномерного распределения и распределения типа «яичной скорлупы» путем последовательных пропиток по влагоемости или простой «мокрой» пропитки экструдатов с нанесенным Mo водными растворами аммиака. Для интерпретации результатов по влия-

сти данных образцов, определенных по количеству адсорбированного NO . Вышеупомянутые тенденции были соотнесены со значениями параметров приготовления каждого из полученных профилей распределения. Было установлено, что активность исследуемых образцов в тестовой реакции гидрообессеривания (ГОС) тиофена определялась, главным образом, количеством и качеством активных центров, но не типом распределения Mo. Относительный выход бутана, продуцируемого при гидрировании ненасыщенных углеводородов, образующихся при ГОС, возрастал с увеличением расстояния максимума профиля Mo от периферии экструдата к его центру. Наконец, важно отметить, что наиболее активный радиальный профиль для ГОС – распределение типа «яичного белка», а для гидрирования – типа «яичного желтка» [36].

Здражил и сотр. [37,38] предложили довольно необычный метод приготовления нанесенных алюмомолибденовых катализаторов с различным содержанием молибдена и размером частиц носителя путем равновесной адсорбции наносимого компонента из водной суспензии MoO_3 . Этот метод можно назвать методом пропитки суспензией (МПС), если его сравнивать с методом пропитки раствором молибдата аммония, или методом диспергирования с помощью растворителя (МДР),

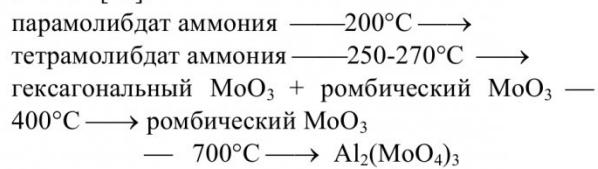
¹ В отечественной литературе его иногда называют «корочковым» типом распределения.

если его сравнивать с методом термического диспергирования MoO_3 на поверхности оксида алюминия. Максимальное количество MoO_3 , наносимое с помощью этого метода на поверхность оксида алюминия с $S_{\text{уд}} = 173 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 0,16-0,32 мм, составляет 14,4 вес.%. Повышение температуры адсорбции до 95-100°C благоприятствует кинетике процесса пропитки суспензией, но не оказывает негативного эффекта на степень адсорбции молибдена в предлагаемом методе получения катализаторов. Никаких других кристаллических фаз, кроме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не было найдено на рентгенограммах исследуемых образцов. Отношение интенсивностей РФЭ-сигналов Mo/Al на поверхности образцов в оксидной форме и их гидрообессеривающая активность активность в сульфидной форме линейно возрастили с увеличением общего содержания молибдена до уровня максимальной адсорбции молибдена из водной суспензии. Все это указывает на то, что метод МПС/МДР позволяет получать катализаторы монослоистого типа. Электроннозондовый микроанализ катализатора, полученного методом МПС/МДР их экструдатов размером 1,5 мм, подтвердил равномерное распределение оксида молибдена (VI) по сечению гранулы образца. Это говорит о том, что метод МПС/МДР может быть использован не только для небольших частиц носителя, но также и для обычных экструдатов или таблеток [37]. Метод МПС/МДР имеет ряд преимуществ, по сравнению с обычным методом равновесной адсорбции: 1) низкое естественное значение pH MoO_3 (~ 2,6), благоприятствующее большей адсорбции молибдена; 2) отсутствие других реагентов, кроме оксида молибдена (VI) и воды; 3) не требуется стадия высокотемпературного прокаливания для удаления аммиака (что, кроме того, позволяет избежать нежелательного образования молибдата алюминия); 4) жидкость в порах носителя содержит пре-небрежимо малые количества растворенного Mo и, соответственно, осадок при сушке незначителен; 5) не образуется больших количеств отработанных растворов молибдена, подлежащих утилизации. Предложенный метод синтеза АМ-катализаторов имеет также ряд преимуществ и по сравнению с методом термического диспергирования молибдена (VI), в частности: 1) оксид алюминия не требуется переводить в порошкообразную форму, и экструдаты пропитываются без особого труда; 2) температура процесса намного ниже температуры термического диспергирования, что позволяет избежать нежелательных процессов спекания носителя и образования $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [37]. В последующей работе [38] с помощью метода МПС/МДР пропиткой водными суспензиями экструдатов или шариков Al_2O_3 были получены $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы с профилем концентраций Mo по грануле образца типа «яичной скорлупы». Профиль концентрационной волны, пропитывающей частицы Al_2O_3 в ходе такого нанесения,

был почти перпендикулярным. Концентрация молибдена в «скорлупе» почти не зависела от толщины «скорлупы» и была близка к значению, соответствующему уровню полного монослоистого покрытия поверхности носителя. Толщина «скорлупы» регулировалась либо продолжительностью пропитки, либо количеством MoO_3 в суспензии. Равномерный профиль получался, когда количество Mo соответствовало предельному значению его адсорбции на носителе, т.е. уровню монослоистого покрытия поверхности [38].

Фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов

Впервые фазовый состав АМ-катализаторов при нагревании до 900°C был исследован, по-видимому, Уэббом и сотр. [60]; эти авторы отметили сравнительно небольшую (по сравнению с объемным MoO_3) сублимацию оксида молибдена (VI) в ходе термообработки АМ-образцов (цвет катализаторов при этом менялся от белого до голубого), что было объяснено существованием комплекса между нанесенным компонентом и подложкой. В дальнейшем многочисленные исследования [5,29,30,39,40,58] показали, что при концентрациях $\text{MoO}_3 < 15\text{-}20 \text{ масс.}%$ на рентгенограммах АМ-катализаторов, прокаленных при 500-600°C, наблюдаются только линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; при более высоких содержаниях молибдена начинают появляться фазы молибдата алюминия $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и ромбического MoO_3 . Кристаллическая решетка MoO_3 имеет слоистую структуру, состоящую из искаженных октаэдров MoO_6 (с резко различными по длине связями Mo-O), соединяющимися между собой общими ребрами и двумя вершинами [61]. Структура молибдата алюминия (а также изоморфных с ним молибдатов железа, хрома, индия и скандия) образована тетраэдрами MoO_4 и октаэдрами $\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_6$, чередующимися между собой и соединенными друг с другом через вершины так, что вокруг каждого тетраэдра MoO_4 группируется четыре октаэдра $\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_6$, а вокруг каждого октаэдра $\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_6$ – шесть тетраэдров MoO_4 [41,42]. С увеличением температуры прокаливания фаза MoO_3 отсутствует даже в образцах с высоким содержанием молибдена, тогда как молибдат алюминия образуется уже при ~ 13-15 масс.% MoO_3 [39,40,43,44]. Последовательность основных фазовых превращений в процессе формирования молибдата алюминия на поверхности АМ-катализатора можно описать следующей схемой [28]:



С помощью люминесцентной спектроскопии показано [45,46], что $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуется в АМ-катализаторах даже в образцах, прокаленных при

~ 500°C и содержащих лишь ~ 3 масс.% MoO₃; невозможность наблюдения молибдата алюминия в этих катализаторах рентгеновским методом, по-видимому, объясняется его высокой дисперсностью [40].

По данным [28,29], при 700°C, независимо от типа Al₂O₃, наблюдается полное взаимодействие оксида молибдена (VI) с оксидом алюминия с образованием Al₂(MoO₄)₃. Отсутствие хорошо окристаллизованного молибдата алюминия в АМ-образцах с содержанием MoO₃ < 10-15 масс.% даже после прокаливания при 700°C (когда обеспечивается полное взаимодействие компонентов) может быть объяснено торможением процесса кристаллизации соединений молибдена за счет их взаимодействия с решеткой носителя с образованием поверхностных структур [28,29]. Авторы работы [28] пришли к выводу, что полнота взаимодействия компонентов в системе MoO₃-Al₂O₃ зависит преимущественно от температуры прокаливания, а степень окристаллизованности образующихся соединений – от концентрации MoO₃. В случае приготовления АМ-катализаторов методом соосаждения не исключается также образование твердого раствора MoO₃ в избытке γ-Al₂O₃; параметр решетки γ-Al₂O₃ при этом практически не меняется, что указывает на относительно непрочную связь между MoO₃ и Al₂O₃ [59].

На дериватограммах непрокаленных (высушанных после нанесения соли молибдена) алюмомолибденовых образцов наблюдаются эндотермический эффект с потерей веса в области 150-170°C, обусловленный удалением адсорбированной воды, экзотермический эффект (при содержаниях MoO₃> 20 иес.%) без потери веса, связанный с образованием молибдата алюминия, и эндотермический эффект при 940°C с потерей веса (в образцах с содержанием MoO₃ ≥ 4 вес.%), относящийся к плавлению Al₂(MoO₄)₃, которое сопровождается его разложением (с сублимацией MoO₃) [40]. Термический эффект при 770-790°C, характерный для плавления оксида молибдена (VI), отсутствует практически на всех дериватограммах алюмомолибденовых катализаторов, содержащих ≤ 20-25 вес.% MoO₃, что также говорит об отсутствии объемной фазы MoO₃ и наличии взаимодействия между соединениями молибдена (VI) и оксидом алюминия в нанесенных алюмомолибденовых системах [40].

С помощью комплекса физико-химических (РФА, КР-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и электронография) и химических (элементный анализ, экстракция образцов водой и растворами аммиака) методов изучено формирование структуры и фазового состава системы MoO₃/γ-Al₂O₃ в зависимости от содержания в ней молибдена (0-19,6% MoO₃) [47]. Образцы готовились пропиткой γ-Al₂O₃ (S_{уд.}= 300 м²/г) водными растворами гептамолибдата аммония с последующими сушкой (120°C, 3 ч) и прокаливани-

ем на воздухе (480°C, 10 ч). Авторы [47] пришли к заключению, что состояние Mo в системе MoO₃/γ-Al₂O₃ в значительной степени зависит от содержания MoO₃ и характеризуется тремя основными формами.

1) Форма I появляется во всей области содержаний Mo, при этом примерно от 20 до 40% внешнего Mo взаимодействует с носителем, образуя, вероятно, твердый раствор на основе γ-Al₂O₃.

2) Форма II появляется также во всей области содержаний Mo и представляет собой поверхностные полимолибдатные оксидные соединения, которые образованы избирательным взаимодействием Mo с поверхностью γ-Al₂O₃, вызывая эффект гало на дифрактограммах; эта форма представлена кластерами Mo.

3) Форма III появляется при содержаниях, превышающих 12% MoO₃, и представляет собой частицы кристаллической фазы MoO₃ высокой дисперсности, локализованные в микрополостях носителя; с ростом содержания Mo размеры и количество частиц кристаллической фазы MoO₃ увеличиваются, и возможна ее кристаллизация в больших полостях носителя, а при повышении температуры прокаливания часть Mo взаимодействует с носителем, образуя кристаллическую фазу Al₂(MoO₄)₃ [47].

Согласно данным Дель Арко и др. [35], фазовый состав монослоистого алюмомолибденового катализатора (16,8% MoO₃) не зависит от способа его приготовления (методом пропитки алюмооксидного носителя или термообработкой механических смесей MoO₃ и Al₂O₃), а определяется температурой прокаливания и природой носителя; так, при 770 K фазовый состав исследуемого монослоистого АМ-образца был представлен фазами γ-Al₂O₃ и MoO₃, а при 1100 K – фазами γ-Al₂O₃, MoO₃ и Al₂(MoO₄)₃.

При исследовании КР-спектров алюмомолибденовых катализаторов с различным содержанием молибдена, приготовленных как методом пропитки, так и механическим смешением оксидов металлов, было зарегистрировано образование полимолибдатных структур в зависимости от концентрации, температуры и продолжительности прокаливания [48]. Так, образец, содержащий 7 вес.% MoO₃ и приготовленный пропиткой оксида алюминия, после прокаливания при 770 K проявил полосы поглощения, присущие полимолибдатным структурам (950 и 970 см⁻¹), вместе с полосами, принадлежащими MoO₃ (991 и 816 см⁻¹). В аналогичном образце, полученном механическим смешением оксидов и прокаленном при 770 K, также были зафиксированы полосы поглощения (975, 955 и 876 см⁻¹), которые можно отнести к полимолибдатным образованиям. Прокаливание алюмомолибденового катализатора с 7 вес.% MoO₃, полученного методом пропитки, при 1100 K, приводит к появлению полосы при 1004 см⁻¹, которую следует отнести к образованию Al₂(MoO₄)₃ за счет

реакции MoO_3 с Al_2O_3 . В образце с 12 вес.% MoO_3 , полученным методом пропитки и прокаленном при 770 К, преобладали полосы MoO_3 , что, однако, не исключает образования полимолибдатов или молибдата алюминия, интенсивность полос которых в КР-спектре значительно ниже. Полное превращение MoO_3 в полимолибдаты для механической смеси исходных оксидов с 7 вес.% MoO_3 при 770 К наблюдалось после прокаливания в течение 24 ч (в случае образца, полученного методом пропитки, для этого требовалось более 2-х часов). В образце, приготовленном механическим смешением оксидов и содержащим 17 вес.% MoO_3 , даже после прокаливания в течение 72 ч при 770 К сохранялись сигналы от MoO_3 , что подтверждает завершение монослойного покрытия поверхности оксида алюминия ($S = 100 \text{ m}^2/\text{г}$) при уровне содержания молибдена – 12 вес.% MoO_3 . В образце, содержащем 12 вес.% MoO_3 и приготовленном методом пропитки, после прокаливания при 1100 К преобладали полосы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, что указывает на то, что прокаливание при температурах выше точки плавления MoO_3 способствует химической реакции между MoO_3 и носителем с образованием молибдата алюминия [48].

Жанг и др. [49] с помощью методов ТПВ, РФА, хемосорбции O_2 (при -78°C), УФ- и РФЭ-спектроскопии провели исследование монослойного состояния MoO_3 , нанесенного на γ -оксид алюминия (удельная поверхность носителя по БЭТ – $229 \text{ m}^2/\text{г}$). По данным ТПВ, РФА и УФ-спектроскопии, при содержаниях MoO_3 в катализаторах ниже 16 масс.% оксид молибдена (VI) находится в высокодисперсном состоянии. Результаты по зависимостям хемосорбции кислорода и отношения интенсивностей сигналов РФЭ-спектров ($I_{\text{Mo}3d}/I_{\text{Al}2p}$) от концентрации нанесенного молибдена показывают, что эти кривые выходят на насыщение при приблизительно одинаковом содержании MoO_3 ($5,2$ и $5,5 \text{ мкмоль/м}^2$, соответственно), указывая на хорошее согласие данных методов при определении монослойного покрытия исследуемого носителя оксидом молибдена (VI). При содержаниях MoO_3 выше указанного значения предельной емкости по монослою, результаты ТПВ, РФА, УФ- и РФЭ-спектроскопии свидетельствуют об образовании в этом случае кристаллов $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Данные по распределению объема пор исследуемых алюмомолибденовых образцов по размерам показали, что с ростом содержания MoO_3 вклад в общий объем пор от пор меньшего диаметра ($< 250 \text{ \AA}$) снижается (вследствие агрегации соединений молибдена) [49].

Отсутствие каких-либо дифракционных линий (кроме линий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в образце состава 16 мол.% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, свидетельствует о том, что данный катализатор имеет структуру, аналогичную структуре чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [58]; это, по мнению авторов работы [58], указывает на то, что внедрение ионов молибдена в решетку оксида алюминия приводит

к очень незначительным ее искажениям и означает, что оксидномолибденовый компонент находится в составе катализатора в форме MoO_6^{6-} -подобной структуры. Такая ситуация возможна в случае замещения ионов алюминия ионами молибдена внутри каркаса γ -оксида алюминия. Данные КР-спектроскопии адсорбированного пиридина показывают [58], что на поверхности исследуемого АМ-образца остается очень мало ионов алюминия, т.е. большая часть поверхностных ионов алюминия, как полагают авторы [58], в данном случае замещена группами MoO_6^{6-} (не являющихся льюисовскими кислотными центрами). Хотя такое замещение противоречит концепции монослоя MoO_3 на Al_2O_3 [1,3,7-11], возможность протекания данного процесса подтверждается исследованиями АМ-катализаторов с помощью ИК-спектроскопии [39].

Влияние MoO_3 на фазовый состав и структуру алюмооксидного носителя в алюмомолибденовых катализаторах

MoO_3 в составе алюмомолибденовых композиций оказывает минерализующее воздействие на фазовый состав алюмооксидного носителя, способствуя спканию его частиц и ускорению фазовых переходов в метастабильных модификациях Al_2O_3 ($\gamma, \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при высокотемпературной термообработке катализаторов [50-57]. По данным Кацобашвили и сотр. [50,51], в присутствии MoO_3 фазовые превращения алюмооксидного носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) фиксировались уже при $800\text{-}900^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации оксида молибдена (VI), тогда фазовое состояние $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без добавок не менялось вплоть до 1000°C . Следует отметить, что степень минерализующего воздействия оксида молибдена (VI) на структуру Al_2O_3 зависит как от температуры термообработки, так и от концентрации нанесенного MoO_3 . Так, алюмомолибденовые образцы, прокаленные при 600°C , независимо от состава (4-20% MoO_3), оставались стабильными; при этом образцы, содержащие до 5% MoO_3 , не изменяли свои структурно-механические свойства также при 700 и 800°C [51]. При температуре термообработки $\sim 700^\circ\text{C}$ и содержании $\text{MoO}_3 > 5\%$ фазовый состав носителя представляет собой γ -фазу со следами $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; причем прочность образцов резко снижается с ростом содержания молибдена. При 800°C и концентрации $\text{MoO}_3 > 5\%$, когда происходит практически полное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в θ -фазу, кроме потери прочности, наблюдается также и сублимация оксида молибдена (VI). Прокаливание при 900°C приводит к переходу $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно в α -фазу [51]. С увеличением температуры прокаливания и концентрации MoO_3 отмечается также заметное снижение удельной поверхности алюмомолибденовых образцов (особенно значительное при $T_c \geq 800^\circ\text{C}$ и концентрации $\text{MoO}_3 \geq 5\%$) и повышение доли $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [57].

Введение оксидов кобальта (II), никеля (II) и хрома (III) в алюмомолибденовую систему приводит к заметному торможению фазовых переходов в Al_2O_3 [53-56]; так, в случае алюмокобальтмолибденовых катализаторов, хотя фазовые превращения в алюмооксидном носителе и имели место, энергия активации этих превращений возрастила, и, кроме того, продукты этих превращений были менее кристалличны и имели меньшие размеры [53]. Аналогичная картина наблюдается также в $\text{NiO}\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - [54,55] и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -системах [56].

Основной причиной ускорения фазовых переходов в алюмооксидном носителе в присутствии MoO_3 некоторые авторы [52,53] считают относительно низкую температуру плавления нанесенного оксида ($\sim 795^\circ\text{C}$ для MoO_3), а следовательно, и относительно низкую температуру Таммана ($T_T \sim 0,45 T_{\text{пл.}}$), что приводит к резкому усилению поверхностной диффузии атомов вблизи точки плавления нанесенных оксидов и соответственному снижению энергии кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно альтернативному механизму [57], минерализующее действие нанесенного MoO_3 на фазовые превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в образовании и последующем разложении при $T = 800\text{-}900^\circ\text{C}$ молибдата алюминия (что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа), который, как предполагается, ускоряет фазовые преобразования катализатора, снижая температуру фазового перехода. Содержание MoO_3 в прокаленных при высоких температурах АМ-катализаторах зависит от температуры термообработки и исходной концентрации MoO_3 ; так, при начальной концентрации $\leq 4,5\%$ потери MoO_3 при $T \leq 900^\circ\text{C}$ незначительны, но при концентрациях $\text{MoO}_3 > 8\%$ потери MoO_3 повышаются до 85% [57]. С целью

снижения летучести MoO_3 и увеличения стабильности АМ-контакта в состав катализатора могут быть введены добавки 2% MgO или CaO , образующие при прокаливании катализатора молибдаты Mg и Ca , более устойчивые по сравнению с молибдатом алюминия [57].

Сринивасан и сотр. [25] показали, что процесс спекания на воздухе алюмомолибденового образца, имеющего «корочковое» распределение активного компонента по грануле катализатора, можно наблюдать по движению внутренней границы корки или «скорлупы» MoO_3 : такая корка часто образуется в катализаторах при их приготовлении методом «сухой» пропитки. Для лучшей визуализации этой корки образцы предварительно либо обрабатывают водным раствором $\text{N}_2\text{H}_4\text{-HCl}$ при $25\text{-}100^\circ\text{C}$, либо восстанавливают в H_2 при 400°C [25]. Спекание алюмомолибденового катализатора на воздухе при температурах ниже 850°C (исследовался образец 11,5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) приводит к движению внутренней границы корки в направлении центра гранулы катализатора, а при температурах спекания 900 или 925°C , напротив, образуется белая «скорлупа» на поверхности АМ-образцов вследствие испарения (сублимации) MoO_3 . Авторы [15] отмечают, что оксид молибдена (VI) катализирует процессы спекания Al_2O_3 , поскольку в присутствии MoO_3 происходит постепенная потеря микропористой структуры алюмомолибденовых образцов и превращение бидисперсного распределения пор по радиусам в монодисперсное; спекание также способствует резкому снижению общей удельной поверхности катализаторов и удельной поверхности оксида молибдена (измеренной по низкотемпературной хемосорбции кислорода) [25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fransen T., van Berge P.C., Mars P. Preparation, Characterization and Stability of Molybdenum Oxide Catalysts of the Monolayer Type. – In: Preparation of Catalysts (B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1976. p. 405-420.
2. Roozeboom F., Fransen T., Mars P., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 1. Preparation, Characterization, and Thermal Stability // Z. anorg. allg. Chem. 1979. Bd. 449. N 2. S. 25-40.
3. Fransen T., Mars P., Gellings P.J. Monolayer- and Crystal-Type MoO_3 Catalysts: Their Catalytic Properties in Relation to Their Surface Structures // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 70. N 1. P. 97-104.
4. Russel A.S., Stokes J.J. Role of Surface Area in Dehydrocyclization Catalysis // Ind. and Eng. Chem. 1946. V. 38. N 10. P. 1071-1074.
5. Sonnemans J., Mars P. The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts. I. The Monolayer $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Preparation and Catalytic Properties // J. Catal. 1973. V. 31. N 2. P. 209-219.
6. Bond G.C., Tahir S.F. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. Preparation, Characterization and Catalytic Activity // Appl. Catal. 1991. V. 71. N 1. P. 1-31.
7. Iannibello A., Marengo S., Tittarelli P., Morelli G., Zecchina A., Spectroscopic Study of the Structure of Chromium (VI), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) Oxospecies on Aluminum Oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1984. V. 80. N 8. P. 2209-2223.
8. Wang L., Hall W.K. The Preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems // J. Catal. 1982. V. 77, N 1. P. 232-241.
9. Vuurman M.A., Wachs I.E. In Situ Raman Spectroscopy of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5008-5016.
10. Локтев М.И., Слинкин А.А. Структура и физико-химические свойства алюмоникельмолибденовых ката-

- лизаторов гидроочистки / В кн.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 7. – М.: ВИНИТИ. 1979. 162 с.
11. Clausen B.S., Topsøe H., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. In: Catalysis. Science and Technology. V. 11. (J.R. Anderson and M. Boudart, Eds.). – Berlin: Springer-Verlag. 1996. P. 1-312.
 12. Wachs I.E., Weckhuysen B.M. Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports // Appl. Catal. A. V. 157. NN 1-2. P. 67-90.
 13. Mamedov E.A., Cortes Corberan 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.
 14. 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.
 15. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир. 1981. 551 с.
 16. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия. 1973. 296 с.
 17. Тюряев И.Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. – Киев: Наукова Думка. 1973. 271 с.
 18. Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 81 с.
 19. Любарский Г.Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.
 20. Стерлигов О.Д., Олферьева Т.Г., Кононов Н.Ф. Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.
 21. Скарченко В.К. Каталитическое дегидрирование углеводородов // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.
 22. Исагулянц Г.В., Розенгардт М.И., Дубинский Ю.Г. Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов. – М.: Наука. 1983. 160 с.
 23. Poole C.P., McIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. Catal. 1967. V. 17. P. 223-314.
 24. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 385с.
 25. Srinivasan R., Liu H.-C., Weller S.W. Sintering of “Shell” Molybdena-Alumina Catalysts // J. Catal. 1979. V. 57. N 1. P. 87-95.
 26. Ochoa O., Galiasso R., Andréu P. Study of Some Variables Involved in the Preparation of Impregnated Catalysts for the Hydrotreatment of Heavy Oils // Preparation of Catalysts 2: Proceedings 2nd Int. Symp. (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1979. P. 493-506.
 27. Galiasso R., de Ochoa O.L., Andréu P. Influence of the Drying Rate on the Distribution of Active Metals and on the Activity of Heavy Crude Hydrotreating Catalyst // Appl. Catal. 1983. V. 5. P. 309-322.
 28. Милова Л.П., Плясова Л.М., Зайдман Н.М., Кетчик С.В., Валиуллина Г.А., Рухтер К.Г. Влияние условий приготовления на взаимодействие и степень окристаллизованности соединений молибдена в системе $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1981. Т. 17. № 1. С. 148-152.
 29. Кетчик С.В., Плясова Л.М., Рухтер К.Г., Милова Л.П., Зайдман Н.М., Ануфриенко В.Ф., Равилов Р.Г. Исследование структуры неокристаллизованных соединений молибдена в нанесенных алюмомолибденовых катализаторах // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1981. Т. 17. № 1. С. 153-157.
 30. Xie Y., Gui L., Liu Y., Zhao B., Yang N., Zhang Y., Guo Q., Duan L., Huang H., Cai X., Tang Y. Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto the Surface of Carriers and Its Application to Heterogeneous Catalysis // Proc. 8th Int. Congr. Catal. – Weinheim: Dechema/Verlag Chemie. 1984. V. 5. P. 147-158.
 31. Braun S., Appel L.G., Camorim V.L., Schmal M. Thermal Spreading of MoO_3 onto Silica Supports // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 28. P. 6584-6590.
 32. Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knözinger H. Solid-Solid Wetting and Formation of Monolayers in Supported Oxide Systems // Surf. Sci. 1988. V. 201. P. 603-623.
 33. Leyrer J., Zaki I., Knözinger H. Solid/Solid Interactions. Monolayer Formation in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Physical Mixtures // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 20. P. 4775-4780.
 34. Del Arco M., Carrazán S.R.G., Rives V., García-Ramos J.V. Reactivity of MoO_3 : Effect of Molybdenum with Al_2O_3 Precursor and the Presence of Water Vapour on the Dispersion of the Surface Phases // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. N 21. P. 5921-5925.
 35. Del Arco M., Sanfelipe M.F.M., Rives V., Malet P., Ulibarri M.A. Reactivity of Molybdena with Silica and Alumina // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. N 11. P. 2960-2966.
 36. Goula M.A., Kordulis Ch., Lycourghiotis A., Fierro J.L.G. Development of Molybdena Catalysts Supported on γ -Alumina Extrudates with Four Different Mo Profiles: Preparation, Characterization, and Catalytic Properties // J. Catal. 1992. V. 137. N 2. P. 285-305.
 37. Hillerová E., Morishige H., Inamura K., Zdražil M. Formation of Monolayer of Molybdena over Alumina by Unconventional Slurry Impregnation or Solvent Assisted Spreading Method // Appl. Catal. A. 1997. V. 156. №1. P.1-17
 38. Kaluža L., Zdražil M. Preparation of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts with Sharp Eggshell Mo Distribution by Slurry Impregnation // Catal. Lett. 2002. V. 78. NN 1-4. P. 313-318.
 39. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G. Structure and Catalytic Activity of $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

- Systems. 1. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts // J. Catal. 1975. V. 36. N 1. P. 81-92.
40. Харлампова Р.Н., Зайдман Н.М., Плясова Л.М., Милова Л.П., Нагаева Л.А., Шкарин А.В. Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 6. С. 1538-1543.
41. Плясова Л.М., Кефели Л.М. Рентгенографическое исследование молибдатов хрома и алюминия // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1967. Т. 3. № 3. С. 906-910.
42. Плясова Л.М., Клевцова Р.Ф., Борисова С.В., Кефели Л.М. О новом структурном типе молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 5. С. 939-941.
43. Ciambelli P., Crescitelli S., De Simone V., Russo G., Valentino R. Catalytic and Adsorptive Properties of Metal Oxides Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // Rev. port. quim. 1977. V. 19. NN 1-4. P. 81-85.
44. Bagnasco G., Ciambelli P., Crescitelli S., Russo G. Catalytic Activity of $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Systems in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Chim. e ind. 1978. V. 60. N 3. P. 202-206.
45. Stork W.H.J., Coolegem J.G.F., Pott G.T. Formation of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ on $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Systems as Studied by Luminescence Spectroscopy // J. Catal. 1974. V. 32. N 3. P. 497-498.
46. Pott G.T., Stork W.H.J. Formation and Inhibition of Formation of Compounds between Deposited Substance and Oxidic Carriers // Preparation of Catalysts: Proceedings Int. Symp. (B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1976. P. 537-558.
47. Квашонкин В.И., Михайлов В.И., Агиеевский Д.А., Чукин Г.Д., Самгина Т.Ю. Влияние содержания молибдена на структуру и фазовый состав системы $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1451-1457.
48. Del Arco M., Carrazán S.R.G., Rives V., García-Ramos J.V. A Laser Raman Spectroscopy Study of Surface Species Existing in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // Spectrosc. Lett. 1992. V. 25. N 1. P. 73-82.
49. Zhang Y., Xu Y., Shi Y., Ni Y. Characterization of Monolayer State of MoO_3 Supported on γ -Alumina // Cuihua xuebao (Chin. J. Catal.). 1987. V. 8. N 1. P. 27-33.
50. Куркова Н.С., Кацобашвили Я.Р., Акчурна Н.А. Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя алюмоокисных катализаторов // Ж.прикл. химии. 1973. Т.46. № 5. С. 1002-1007.
51. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С., Сафонова В.Ф., Бухтенко О.В., Филиппова М.А. О стабильности структурно-механических свойств катализаторов на основе окиси алюминия, содержащих минерализующие и стабилизирующие окислы // Химия и технол. топлив и масел. 1975. № 11. С. 15-19.
52. Gauguin R., Graulier M., Papee D. Thermally Stable Carriers // Catalysts for the Control of Automotive Pollutants. Washington D.C., 1075. P. 147-160.
53. Ratnasamy P., Mehrotra R.P., Ramaswamy A.V. Interaction between Active Components and Support in Co- $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ Systems // J. Catal. 1973. V. 32. N 1. P. 63-71.
54. Туровская Л.В., Сурин С.А., Алиев Р.Р., Радченко Е.Д., Поезд Д.Ф., Сидельковская В.Г. Взаимодействие между активными компонентами в алюмоникельмолибденовых системах // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 252-256.
55. Сидельковская В.Г., Абрамкина Н.П., Сурин С.А., Семенова Е.С., Лихова З.Н., Калико М.А., Нефедов Б.К. Исследование методом дериватографии алюмоникельмолибденовых катализаторов гидрогенизационных процессов нефтепереработки // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 986-990.
56. Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Фридман В.З., Эльберт Э.И. Влияние оксидов молибдена (VI) и хрома (III) на фазовые превращения носителя в алюмомолибденхромовых катализаторах переработки углеводородов // Вопросы кинетики и катализа (Кинетика и катализ процессов с участием молекулярного водорода): Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1985. С. 92-100.
57. Stanislaus A., Absi-Halabi M., Al-Dolama K. Studies on Deactivation of Hydrotreating Catalysts: Role of Molybdena and Additives (MgO and CaO) on Sintering and Phase Transformations of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Systems // Catal. Petrol. Refin. 1989: Proc. Conf., Kuwait, March 5-8, 1989. – Amsterdam etc. 1990. P. 225-232.
58. Ismail H.M., Theocharis C.R., Waters D.N., Zaki M.I., Fahim R.B. The Nature of Supported Molybdena Catalysts/ Evidence from a Raman and X-Ray Diffraction Investigation of Pyridine Adsorption // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. V. 83 (1). N 5. P. 1601-1608.
59. Пат. № 2432286 США, кл. 252-254. (1947). Preparation of Coprecipitated Molybdena-Alumina Catalysts. / Claussen W.H., Wellman H.B.
60. Webb G.M., Smith M.A., Erhardt C.H. Chemical and Physical Properties of Molybdena-Alumina Hydrocracking Catalyst // Petrol. Proc. 1947. P.834.
61. Порай-Кошиц М.А., Атовян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука. 1974. – 232 с.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
- канд. хим. наук, научный сотр. лаб.
физико-химииnanoструктурированных
углеродных материалов Кемеровского
филиала Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН

Трясунов
Борис Григорьевич
- докт. хим. наук, проф. каф. хи-
мической технологии твердого
топлива и экологии