

УДК 541.18.02:542.941.8:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ - И  $NiO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

Катализаторы на основе  $V_2O_5/Al_2O_3$ -композиций проявляют довольно высокую активность и селективность в реакциях окислительного и неокислительного дегидрирования углеводородов [1-13]. Одним из наиболее распространенных методов приготовления алюмованадиевых образцов является пропитка гранул алюмооксидного носителя водными растворами метаванадата аммония ( $NH_4VO_3$ ) с последующей термообработкой импрегнатов на воздухе с целью разложения нанесенного прекурсора и формирования поверхностных оксидованадиевых структур. Ранее эти процессы изучались в ряде работ [14-21] с применением различных инструментальных методов (термический анализ, РФА, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, ЭПР-спектроскопия). Однако выводы авторов данных исследований относительно последовательности протекающих при этом химических и фазовых превращений, а также природы сопровождающих их термических эффектов, весьма противоречивы. Так, по данным [15], оксид алюминия в алюмованадиевых образцах способствует образованию  $(NH_4)_2V_6O_{16}$  и тормозит его разложение. С другой стороны, согласно результатам, полученным в [16], разложение  $NH_4VO_3$  на  $Al_2O_3$  происходит в три стадии; причем оксид алюминия, наоборот, способствует разложению промежуточного гексаванадата аммония, превращающегося в  $V_2O_5$ . Мелкумян и др. [14] полагают, что наличие эндоэффектов при 230 и 650°C на термограммах непрокаленных  $V_2O_5/Al_2O_3$ -катализаторов, содержащих > 10 масс.%  $V_2O_5$ , указывает на образование объемной фазы  $V_2O_5$ , тогда как появление экзотерма в области 330-350°C, отсутствующего на кривых ДТА у исходных компонентов ( $NH_4VO_3$  и  $Al_2O_3$ ), свидетельствует об образовании новых соединений между оксидами ванадия и алюминия. Но возможна и другая интерпретация термических эффектов в области 330-350°C и 650°C: экзотерм в диапазоне 330-350°C может быть обусловлен кристаллизацией  $V_2O_5$  [15,22-24], а эндотерм при 650°C – образованием  $AlVO_4$  при взаимодействии  $Al_2O_3$  и  $V_2O_5$  [15,16,21]. Промотирование  $V_2O_5/Al_2O_3$ -композиций оксидом никеля (II) способствует увеличению выхода продуктов дегидрирования углеводородов [25,26]; однако имеющиеся в литературе сведения по структуре и фазовому составу импрегнированных  $NiO-V_2O_5/Al_2O_3$ -катализаторов носят в основном отрывочный характер [13,14,27,28].

В настоящей работе с помощью методов дериватографии и рентгенографии изучено влияние

содержания нанесенных компонентов на процессы формирования структуры и фазового состава пропиточных  $NiO-V_2O_5/Al_2O_3$ -катализаторов и составляющих их бинарных  $V_2O_5/Al_2O_3$ - и  $NiO/\gamma-Al_2O_3$ -подсистем.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

$NiO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторы и составляющие их бинарные  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -,  $NiO/\gamma-Al_2O_3$ -подсистемы готовились методом пропитки промышленного  $\gamma-Al_2O_3$  марки А-64 ( $S = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{\text{общ.}} = 0,83 \text{ см}^3/\text{г}$ , эффективный радиус пор  $\sim 10 \text{ нм}$ ) водными растворами солей  $NH_4VO_3$  («ч.д.а.») и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  («ч.д.а.»). Содержание ванадия в алюмованадиевых образцах варьировалось в пределах 0÷25 масс.% (в пересчете на  $V_2O_5$ ), а содержание никеля в алюмоникелевых и алюмоникельванадиевых катализаторах менялось в интервале 0÷10 масс.%  $NiO$ ; при этом концентрация ванадия в алюмоникельванадиевых системах поддерживалась постоянной ( $\sim 10 \text{ масс.}\% V_2O_5$ ). Это было связано с тем, что именно при  $\sim 10 \text{ масс.}\% V_2O_5$  достигалась наивысшая активность алюмованадиевых образцов при дегидрировании алкилароматических углеводородов [25,26]. После нанесения каждого компонента импрегнаты сушились при  $T = 120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, а затем прокаливались на воздухе при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. При синтезе  $NiO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов ванадиевый компонент всегда наносился в первую очередь. Для сравнения был также синтезирован алюмованадиевый образец, промотированный 2 масс.% оксида натрия (2%  $Na_2O$ -10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ) путем пропитки алюмованадиевой основы водным раствором  $Na_2CO_3$  с последующей сушкой при  $120^\circ\text{C}$  (4 ч) импрегнированного материала.

Дериватограммы исследуемых катализаторов регистрировались на дериватографе Q-1500D (МОН, Венгрия) в интервале температур 20-1000°C (линейная скорость нагрева –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; навеска образца – 0,5-0,7 г; в качестве эталона сравнения использовался прокаленный при  $1200^\circ\text{C}$   $\alpha-Al_2O_3$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов был выполнен на дифрактометре HZG-4,0 (Германия). Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного  $CuK_\alpha$ -излучения (Ni-фильтр); ускоряющее напряжение составляло 30-35 кВ; ток на трубке – 10-20 мА. При проведении фазового анализа полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) и интенсивностей рентгеновских рефлексов ( $I/I_0$ ) со-

Таблица 1. Результаты термического анализа высушенных при 120°C (4 ч) образцов x% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (AlV-системы)

Катализатор	T <sup>(экзо)</sup> <sub>700-900</sub> <sup>a)</sup> (°C)	I <sub>700-900</sub> <sup>b)</sup> (усл. ед.)	T <sup>(экзо)</sup> <sub>900-1000</sub> <sup>c)</sup> (°C)	I <sub>900-1000</sub> <sup>d)</sup> (усл. ед.)
0% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	отс.	–	отс.	–
5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	870	19	990	6
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	865	36	985	20
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	780	90	975	23
15% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	760	56	970	28
20% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	755	52	970	36
25% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	40	960	43

a) Температура максимума экзоэффекта в области 700-900°C;

b) Интенсивность экзоэффекта (площадь пика) в области 700-900°C, отнесенная к 1 г образца;

c) Температура максимума экзоэффекта в области 900-1000°C;

d) Интенсивность экзоэффекта (площадь пика) в области 900-1000°C, отнесенная к 1 г образца.

Таблица 2. Фазовый состав катализаторов после температурно-программированного нагрева на воздухе (10°C/мин) до температур начала и завершения термических процессов в интервале температур 700-1000°C

Катализатор	T <sup>700-900</sup> <sub>max</sub> (°C) <sup>a)</sup>	T <sup>900-1000</sup> <sub>max</sub> (°C) <sup>b)</sup>	T <sub>end</sub> (°C) <sup>c)</sup>	Фазовый состав
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	750 1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	795	975	750 820 1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlVO <sub>4</sub> θ+α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2% Na <sub>2</sub> O-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	750 820	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ- + δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5% NiO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	750 1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
5% NiO-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	775	900	750 820 1000	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlVO <sub>4</sub> γ-+θ-+α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

a) Температура максимума экзоэффекта, наблюдаемого на термограммах в области 700-900°C.

b) Температура максимума экзоэффекта, наблюдаемого на термограммах в области 900-1000°C.

c) Конечная температура температурно-программированного нагрева образцов.

поставлялись с известными табличными данными (американская база рентгенометрических данных ICDD PDF-2 Database [29]).

Удельная поверхность катализаторов измерялась методом тепловой десорбции азота (или аргона) с использованием эталонов сравнения (пористых материалов с известной поверхностью) по методике [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выполненных экспериментов приведены на рис. 1-7 и в табл. 1-5.

**Фазовый состав алюмованадиевых (AlV) катализаторов.** Дериватограммы непрокаленных

алюмованадиевых образцов (после нанесения ванадиевого компонента и стадии сушки при 120°C), представленные на рис. 1, во многом подобны дериватограммам высушенных алюмомолибденовых катализаторов [31]. Как и для алюмомолибденовых систем, на термограммах высушенных алюмованадиевых образцов наблюдались эндоэффекты с потерей массы в области 100-180°C, а при концентрациях V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 10 масс.% – также и в интервале 200-300°C, которые были обусловлены соответственно удалением адсорбированной воды и разложением нанесенной соли активного компонента (в данном случае – NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>).

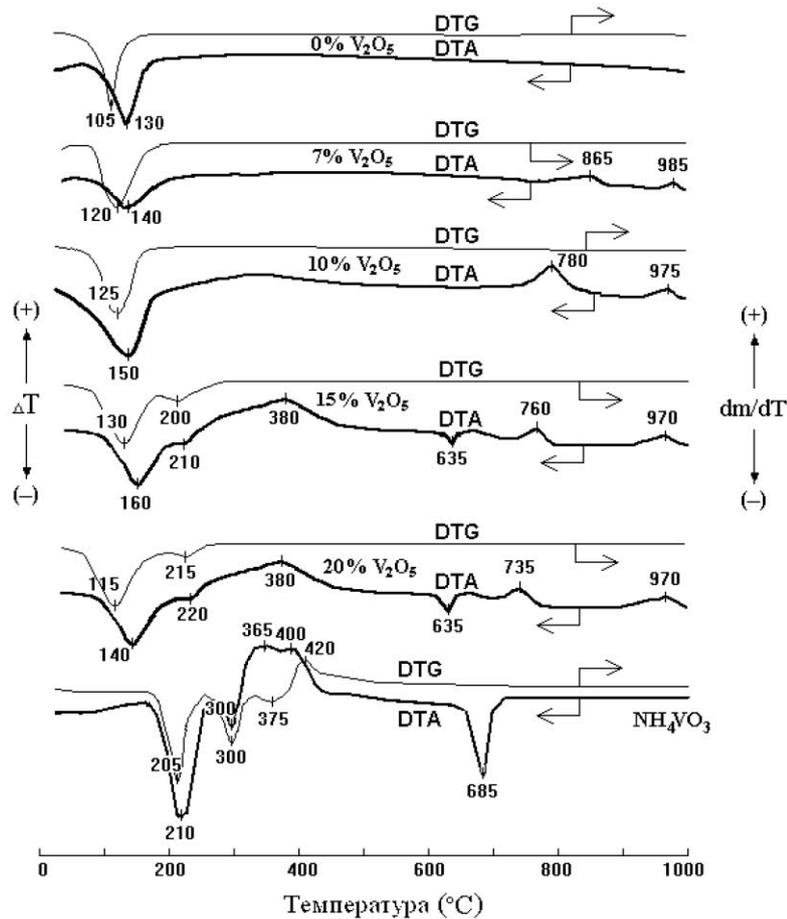


Рис. 1. Дериватограммы высушенных при 120 °С (4 ч) образцов  $x\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов; для сравнения приведена также дериватограмма исходной соли метаванадата аммония

Кроме того, на дериватограммах AlV-катализаторов, содержащих  $\geq 5$  масс.%  $V_2O_5$  регистрировались также экзоэффекты в области 700-900° и 900-1000°, а при концентрациях  $V_2O_5 > 10$  масс.% дополнительно добавлялись экзоэффект в области 380-400° и эндоэффект при  $\sim 635^\circ\text{C}$  (перечисленные термические эффекты не сопровождались потерей массы). Интенсивность эффектов в области 380-400, 900-1000 и  $\sim 635^\circ\text{C}$  с ростом концентрации  $V_2O_5$  возрастала, тогда как интенсивность экзотерма в области 700-900° проходила через максимум при  $\sim 10$  масс.%  $V_2O_5$ , после чего снижалась (табл. 1). Одновременно с изменением интенсивности эффектов, с увеличением концентрации ванадия в AlV-катализаторах отмечалось также смещение положения максимумов экзоэффектов в области 700-900 и 900-1000° в сторону более низких температур (см. рис. 1 и табл. 1).

Все эти эффекты были необратимыми, и при повторной записи дериватограмм они не проявлялись. Параметры термических эффектов, наблюдающихся в интервалах температур 700-900 и 900-1000°С, суммированы в табл. 1, а результаты рентгенофазового анализа, выполненного для ин-

терпретации этих эффектов представлены в табл. 2.

Экзоэффект в области 380-400°С, регистрируемый при сравнительно высоких содержаниях  $V_2O_5 (> 10$  масс.%), как показывают литературные данные [15,16] и результаты рентгенофазового анализа прокаленных при 500°С AlV-образцов (см. соответствующую дифрактограмму образца с 20 масс.%  $V_2O_5$  на рис. 2), связан с образованием и кристаллизацией ромбической модификации оксида ванадия (V) (наиболее интенсивный рефлекс с  $d/n \sim 4,38 \text{ \AA}$  [JCPDS 411426]). Эндоэффект при  $\sim 635^\circ\text{C}$ , также характерный для высоких концентраций оксида ванадия (V) ( $\geq 15$  масс.%  $V_2O_5$ ), может быть обусловлен либо плавлением объемной фазы  $V_2O_5$  [14], либо, что более вероятно, ее взаимодействием с  $Al_2O_3$ , приводящим к образованию ванадата алюминия ( $AlVO_4$ ) [15,16,21]. В пользу второго предположения указывает появление рефлексов  $AlVO_4$  на рентгенограммах AlV-катализаторов с высоким содержанием оксида ванадия ( $\geq 15$  масс.%  $V_2O_5$ ), прокаленных при 600°С (см. рис. 3 и табл. 3).

Анализ рентгенограмм AlV-образцов, подвергнутых термопрограммированному нагреву до температур начала и завершения термических

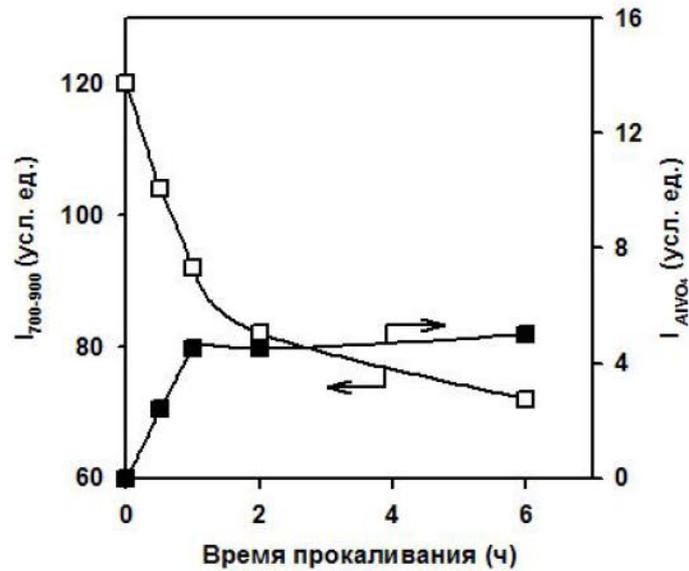


Рис. 2. Влияние времени прокалкивания при  $T = 600^\circ\text{C}$  на относительную интенсивность экзотермического эффекта в области 700-900 °C (□) на термограммах высушенного при 120 °C (4 ч) 10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора и интенсивность дифракционных линий ( $d/n \sim 3,46 \text{ \AA}$ ) фазы  $AlVO_4$  (■) на его рентгенограммах (после термопрограммированного нагрева образца до температур завершения термических процессов в интервале 700-900 °C).

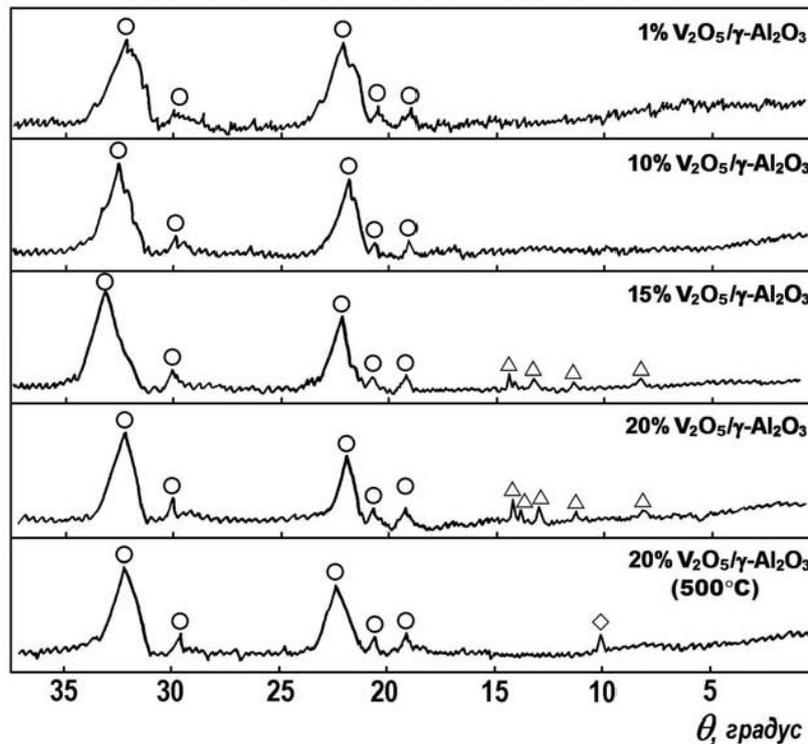


Рис. 3. Типичные рентгенограммы  $x\% V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов, прокаленных в течение 6 ч при 600 °C (для сравнения приведена рентгенограмма 20%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -образца, прокаленного в течение 6 ч при 500 °C):  
○ -  $\gamma-Al_2O_3$ ; △ -  $AlVO_4$ ; ◇ -  $V_2O_5$ .

процессов, наблюдаемых в интервале температур 700-1000 °C, показывает (табл. 2), что экзотермические эффекты с максимумами в области 750-870 °C в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах связаны с про-

цессами формирования объемной фазы ванадата алюминия из поверхностных оксосоединений ванадия (V), а экзотермы с максимумами в области 970-985 °C (довольно несимметричные и, по-

Таблица 3. Характеристики x% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, прокаленных при 600°C в течение 6 ч

Катализатор	Содержание (масс.%)		S <sub>уд.</sub> (М <sup>2</sup> /г)	I <sub>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>*</sup> (отн. ед.)	I <sub>AlVO<sub>4</sub></sub> <sup>**</sup> (усл. ед.)	Фазовый состав
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0	180	1,00	0	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	5	177	0,90	0	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	7	172	0,84	0	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	10	173	0,83	0	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	15	171	0,80	7	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlVO <sub>4</sub>
20% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	20	165	0,78	30	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlVO <sub>4</sub>
25% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	25	157	0,83	41	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; AlVO <sub>4</sub>

\* Интенсивность рефлекса (440) шпинельной фазы ( $d/n \sim 1,39 \text{ \AA}$ ) γ-оксида алюминия в пересчете на 1 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе, нормированная по интенсивности рефлекса (440) в чистом γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* Интенсивность (площадь в условных единицах) рефлекса (012) фазы ванадата алюминия ( $d/n \sim 3,46 \text{ \AA}$ ).

видимому, состоящие из нескольких экзозффектов) обусловлены процессами образования θ-, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которые в значительной степени интенсифицируются вследствие разложения AlVO<sub>4</sub> (ванадат алюминия разлагается до оксидов ванадия и алюминия при  $T > 750^\circ\text{C}$  [15,16,21]). Аналогичные эффекты наблюдаются также и в нанесенных на γ-оксид алюминия оксидомолибденовых катализаторах, где они были отнесены к образованию объемной фазы молибдата алюминия из поверхностных оксосоединений молибдена (VI) (в области 700-900°C) и формированию структуры α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате термораспада Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (при  $T > 900^\circ\text{C}$ ) [31]. При термопрограммированном нагреве высушенного 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образца до 820°C, наряду с AlVO<sub>4</sub>, образуется также δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2); это вызвано минерализующим воздействием оксида ванадия (V) на структуру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое, как известно [32,33], приводит к ускорению фазовых превращений алюмооксидного носителя ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ). Однако наблюдаемый фазовый переход  $\gamma \rightarrow \delta$ , по видимому, не связан с экзозффектами в области 700-900°C на дериватограммах высушенных AlV-катализаторов, поскольку при введении небольших добавок оксида натрия в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-систему процессы образования и кристаллизации AlVO<sub>4</sub> в ней подавляются, что приводит к исчезновению соответствующих термических эффектов, но фазовые превращения γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этом все же происходят (см. данные РФА для 2% Na<sub>2</sub>O-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора в табл. 2 и его дериватограмму на рис. 5).

На рис. 2 приведены данные по изменению относительной интенсивности (в пересчете на 1 г образца) экзопика в области 700-900°C на термограммах высушенного при 120°C (4 ч) 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора и интенсивности наи-

более сильного рефлекса от объемной фазы ванадата алюминия ( $d/n \sim 3,46 \text{ \AA}$ ) на рентгенограммах этого образца (после его термопрограммированного нагрева до температур завершения термических процессов в интервале 700-900°C) в зависимости от времени прокаливания катализатора при 600°C. Как видно из представленных на рис. 2 графиков, эти зависимости имеют строго антибатный характер, что указывает на их тесную взаимосвязь: в частности, с увеличением времени прокаливания и ростом содержания AlVO<sub>4</sub> интенсивность экзопика при 700-900°C, связанного с формированием этой фазы, постепенно уменьшается. Поскольку в прокаленном при 600°C 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образце объемная фаза ванадата алюминия отсутствовала (см. рис. 3 и табл. 3), ее образование после термопрограммированного нагрева этого катализатора до 820°C возможно только из поверхностных оксосоединений ванадия (V) (т.е. из монослойных VO<sub>x</sub>-структур). В пользу такого варианта формирования AlVO<sub>4</sub> в AlV-катализаторах со сравнительно низким содержанием V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> говорит также экстремальный характер концентрационной зависимости изменения относительной интенсивности экзозффекта при 700-900°C (табл. 1). Действительно, если предположить, что данный эффект связан с превращениями монослоя V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в AlVO<sub>4</sub>, то наблюдаемый характер концентрационной зависимости вполне объясним: можно ожидать, что при относительно низких концентрациях ванадия (V) количество оксиднованадиевого монослоя с ростом содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> будет возрастать, тогда как при высоких его содержаниях – наоборот, снижаться (вследствие постепенного перехода монослоя в полислои и объемные формы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, превращающиеся в ванадат алюминия при ~ 635°C). Аналогичного рода зависимости наблюдаются также и для алюмомолибденовых систем [31].

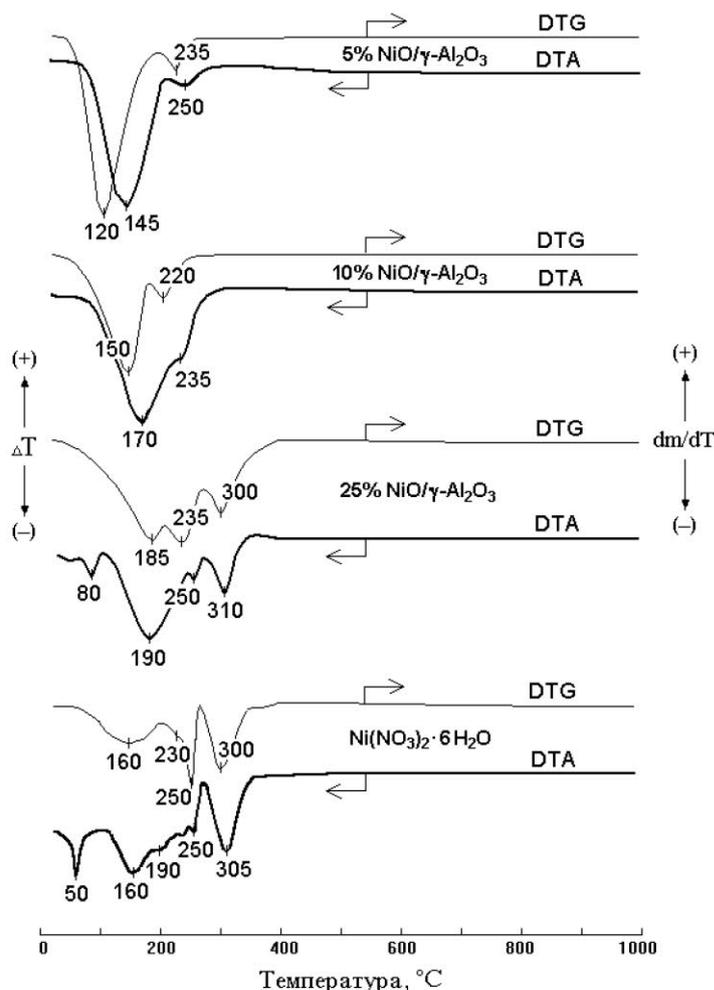


Рис. 4. Дериватограммы высушенных при 120°C (4 ч) алюмоникелевых катализаторов (скорость нагрева - 10°C/мин); для сравнения приведена также дериватограмма образца гексагидрата нитрата никеля.

Типичные рентгенограммы прокаленных при 600°C AlV-катализаторов приведены на рис. 3, а суммарные результаты РФА исследованных алюмованадиевых образцов и значения величин их удельной поверхности сведены в табл. 3. На рентгенограммах катализаторов, содержащих < 15 масс. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, проявлялись рефлексы только шпинельной фазы исходного носителя (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что свидетельствует о высокой степени дисперсности оксидованадиевых соединений при относительно низких и умеренных концентрациях нанесенного компонента. С увеличением количества оксида ванадия (V) в AlV-системе удельная поверхность катализаторов и интенсивность рефлексов шпинельной фазы несколько снижаются (табл. 3). В AlV-образцах, содержащих ≥ 15 масс.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и прокаленных в течение 6 ч при 600°C, помимо линий шпинельной фазы, проявляются также дополнительные сигналы от объемной фазы AlVO<sub>4</sub> ( $d/n \sim 5,18; 3,46; 3,21; 3,17$  и  $3,11 \text{ \AA}$  [JCPDS 390276]); причем, судя по изменению интенсивности одного из наиболее интенсивных сигналов этой фазы ( $d/n \sim 3,46 \text{ \AA}$ ), ее количество с ростом

содержания оксида ванадия (V) непрерывно растет (табл. 3).

Это может быть связано с тем, что при температурах прокаливания AlV-образцов выше 500°C образующийся при разложении метаванадата аммония объемный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> реагирует с носителем, образуя фазу ванадата алюминия<sup>1</sup>. Данному процессу, как было отмечено выше, соответствует эндоэффект при ~ 635°C на дериватограммах непрокаленных AlV-образцов (рис. 1). Допуская, что размер площадки, занимаемой молекулой V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в полностью монослойных пропиточных V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-

<sup>1</sup> Ортованадат алюминия имеет триклинную симметрию (структурный тип FeVO<sub>4</sub>) с параметрами кристаллической решетки:  $a = 6,538 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,756 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,131 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 96,17^\circ$ ;  $\beta = 107,23^\circ$ ;  $\gamma = 101,40^\circ$ ;  $Z = 6$ ;  $D_x = 3,354$ ; пространственная группа симметрии  $P\bar{1}$  [34]. Элементарная ячейка ортованадата алюминия содержит три неэквивалентных по симметрии тетраэдра VO<sub>4</sub>, два неэквивалентных по симметрии октаэдра AlO<sub>6</sub> и один полиэдр AlO<sub>5</sub>.

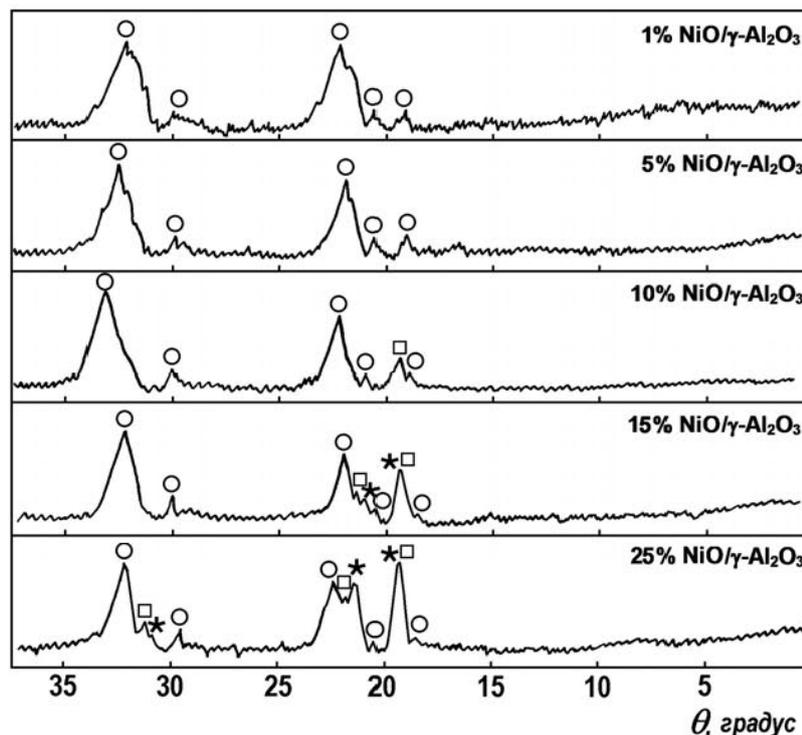


Рис. 5. Рентгенограммы  $x\%$   $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов ( $\text{AlNi}$ -системы), прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч:  $\circ$  -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\square$  -  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ;  $\star$  -  $\text{NiO}$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, в среднем составляет  $\sim 13 \text{ \AA}^2$  [36-41]<sup>2</sup>, и, зная их удельную поверхность, легко вычислить предельное количество  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которое могло бы быть распределено в виде монослоя по поверхности носителя в данных катализаторах. Так, в случае образцов  $10\%$   $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $15\%$   $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельными поверхностями  $\sim 171$ - $173 \text{ м}^2/\text{г}$  эта величина составляет  $\sim 13,15$ - $13,31$  масс.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что хорошо согласуется с номинальными значениями содержаний  $\text{V}_2\text{O}_5$  в данных катализаторах и указывает на преимущественно монослойный характер распределения оксида ванадия (V) в этих материалах. Эти показатели также хорошо коррелируют с данными РФА о появлении объемной фазы  $\text{AlVO}_4$  в  $\text{AlV}$ -образце с  $15$  масс.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  (табл. 3), что свидетельствует о завершении образования монослоя оксида ванадия (V) при содержаниях  $\text{V}_2\text{O}_5$  в алюмованадиевых катализаторах  $\geq 15$  масс.%.

**Фазовый состав алюмоникелевых ( $\text{AlNi}$ ) катализаторов.** На дериватограммах непрокаленных алюмоникелевых образцов (после стадий нанесения соли никеля и сушки при  $120^\circ\text{C}$ ), содержащих  $\leq 10$  масс.%  $\text{NiO}$ , помимо эндоэффектов в области  $100$ - $150^\circ\text{C}$ , обусловленных удалением адсорбированной воды, наблюдался также ряд эндоэффектов с потерей массы, связанных с разложением гексагидрата нитрата никеля:  $150$ - $180$ ,

$230$ - $250$  (рис. 4). Указанные термические эффекты были необратимы, и при повторной записи дериватограмм они не наблюдались. С увеличением содержания никеля в  $\text{AlNi}$ -образцах интенсивность эндоэффектов, относящихся к разложению  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , постепенно возрастает. Но при этом эндоэффекты в области  $50$ - $80^\circ\text{C}$  (без потери массы) и  $300$ - $310^\circ\text{C}$  (с потерей массы), наблюдавшиеся при разложении чистой соли гексагидрата нитрата никеля (II) и обусловленные соответственно плавлением  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и образованием фазы  $\text{NiO}$  при распаде основного нитрата никеля [35], на дериватограммах алюмоникелевых образцов, содержащих  $\leq 10$  масс.%  $\text{NiO}$ , отсутствуют (см. рис. 4). Фаза  $\text{NiO}$  на рентгенограммах этих катализаторов после термообработки при  $600^\circ\text{C}$  также не наблюдается (рис. 5 и табл. 4). На дериватограммах высушенных  $\text{AlNi}$ -образцов, содержащих  $\geq 15$  масс.%  $\text{NiO}$ , появляется эндопик с потерей массы при  $\sim 300$ - $310^\circ\text{C}$ , который, в соответствии литературными данными [35] и результатами РФА прокаленных при  $600^\circ\text{C}$   $\text{AlNi}$ -катализаторов (табл. 4), следует отнести к образованию объемной фазы  $\text{NiO}$ .

Фазовый состав прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  алюмоникелевых катализаторов, содержащих  $< 10$  масс.%  $\text{NiO}$ , представлен только шпинельной фазой исходного алюмооксидного носителя (рис. 5), но при концентрациях  $\text{NiO} \geq 10$  масс.% появлялась также широкая линия с  $d/n \sim 2,40$ - $2,42 \text{ \AA}$ , которая может быть отнесена либо к фазе алюмината никеля  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , либо к фазе  $\text{NiO}$ , либо к смеси

<sup>2</sup> Это значение довольно близко к значению площади единичной структурной группы  $\text{V}_2\text{O}_5$  в чистом оксиде ванадия (V) ( $\sim 10,1$ - $10,3 \text{ \AA}^2$  [36]).

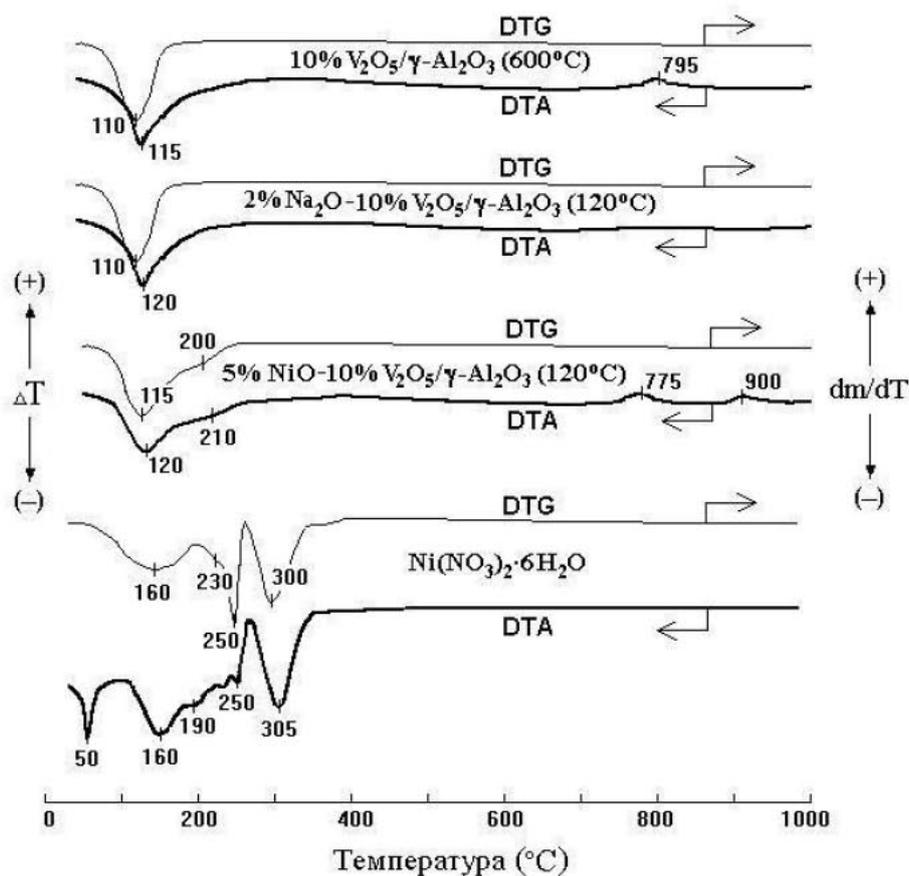


Рис. 6. Дериватограмма высушенного (120 °С, 4 ч) после нанесения соли никеля (II) 5% NiO-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора; для сравнения приведены дериватограммы образцов прокаленного при 600 °С (6 ч) 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, высушенного (120 °С, 4 ч) после нанесения соли натрия 2% Na<sub>2</sub>O-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора и исходной соли гексагидрата нитрата никеля (II) (во всех случаях скорость нагрева – 10 °С/мин).

этих фаз. В обеих этих фазах данный рефлекс является одним из наиболее интенсивных, в то время как другие интенсивные линии, характерные для NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $d/n \sim 2.01$ ; 1,55 и 1,42 Å [JCPDS 100339]) и NiO ( $d/n = 2.09$  Å [JCPDS 471049]), на рентгенограммах алюмоникелевых образцов пе-

рекрываются с широкими сигналами от γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d/n \sim 1.99$ ; ~1.40 и ~1,52 Å [JCPDS 100425]) и могут быть различимы лишь при достаточно высоких концентрациях NiO (рис. 5). Однако в случае алюмоникелевых систем, содержащих ≤ 10 масс.% NiO, более вероятным представляется от-

Таблица 4. Характеристики x% NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (AlNi- системы), прокаленных при 600 °С в течение 6 ч

Катализатор	Содержание (масс.%)		S <sub>уд.</sub> (м <sup>2</sup> /г)	I <sub>(440)</sub> <sup>*</sup> (отн. ед.)	Фазовый состав
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO			
AlNi-0 (A)	100	0	180	1,00	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AlNi-1	99	1	204	1,00	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AlNi-5	95	5	190	1,00	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AlNi-10	90	10	183	1,07	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
AlNi-15	85	15	138	1,12	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; NiO
AlNi-20	80	20	132	1,07	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; NiO
AlNi-25	75	25	126	0,97	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; NiO

\* Интенсивность рефлекса (440) шпинельной фазы ( $d \sim 1,39$  Å) в пересчете на 1 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе и нормированная по интенсивности рефлекса (440) в чистом γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

несение рассматриваемого рефлекса к алюминату никеля (II), а не к NiO, поскольку на рентгенограммах этих образцов отсутствовали линии с  $d/n \sim 2,09$  и  $\sim 1,48 \text{ \AA}$ , достаточно характерные для фазы NiO [JCPDS 471049]. При концентрациях NiO  $\geq 15$  масс.% на поверхности AlNi-катализаторов начинают формироваться частицы отдельной фазы оксида никеля (II), о чем свидетельствует небольшое расщепление дифракционной линии с  $d/n \sim 2,40-2,42 \text{ \AA}$  и появление рефлексов с  $d/n \sim 2,09$  и  $1,48 \text{ \AA}$  [JCPDS 471049] (рис. 5).

Результаты рентгенофазового анализа прокаленных AlNi-катализаторов и значения величин их удельной поверхности суммированы в табл. 4. Как видно из этих данных, в AlNi-образцах с увеличением концентрации NiO до  $\sim 15$  масс.% несколько возрастает относительная интенсивность рефлексов шпинельной фазы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), что может быть связано с повышением степени ее кристалличности в результате взаимодействия носителя с оксидом никеля (II) и образованием поверхностных  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -структур. Полученные результаты согласуются с литературными данными [13,27,42], которые свидетельствуют о том, что при умеренных температурах прокаливания ( $500-600^\circ\text{C}$ ) NiO достаточно сильно взаимодействует с оксидом алюминия в алюмоникелевых системах, образуя в результате нестехиометрическую поверхностную никельалюминатную фазу (при высоких температурах прокаливания она кристаллизуется в объемный  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Эта фаза в виде тонкой двумерной  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -подобной пленки покрывает поверхность алюмооксидного носителя до  $\sim 15$  масс.% NiO, когда достигается насыщение поверхности AlNi-катализаторов никелем (строго говоря, предельный уровень концентрации никеля, выше которого образуется объемная фаза NiO, зависит от удельной поверхности носителя) [13].

Процесс кристаллизации пленки  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  при обычных температурах термообработки AlNi-катализаторов ( $500-600^\circ\text{C}$ ), по-видимому, доста-

точно медленный, поскольку в случае 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца объемная фаза алюмината никеля в нем фиксируется лишь после термопрограммированного нагрева до  $1000^\circ\text{C}$  (табл. 2), тогда как после прокаливания при  $600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч она еще отсутствует (табл. 4).

**Фазовый состав алюмоникельванадиевых (AlNiV) катализаторов.** Дериватограмма типичного высушенного [после стадии нанесения соли никеля (II)] алюмоникельванадиевого катализатора (5% NiO-10%  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) приведена на рис. 6. Как и в случае непрокаленных алюмоникелевых систем (рис. 4), на ней проявляются эндоэффекты с потерей массы в области  $100-130$  и  $200-220^\circ\text{C}$ , связанные соответственно с удалением адсорбированной воды и разложением нанесенного нитрата никеля (II).

Помимо эффектов, сопровождающихся поглощением тепла, наблюдались также экзоэффекты в области  $\sim 775$  и  $\sim 900^\circ\text{C}$  без потери массы. Первый экзотерм с максимумом при  $\sim 775^\circ\text{C}$  аналогичен экзоэффектам в области  $700-900^\circ\text{C}$ , наблюдаемым в алюмованадиевых системах (см. рис. 1 и табл. 1), и, в соответствии с данными РФА AlNiV-образца, нагретого в термопрограммированном режиме до  $820^\circ\text{C}$  (табл. 2), он может быть отнесен к образованию объемной фазы ванадата алюминия из поверхностных оксидованадиевых структур. Второй экзотерм (при  $\sim 900^\circ\text{C}$ ) аналогичен экзоэффектам в интервале  $900-1000^\circ\text{C}$ , появляющимся на дериватограммах алюмованадиевых систем в той же области температур, и, с учетом данных рентгенофазового анализа NiO- $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца, нагретого в термопрограммированном режиме до  $1000^\circ\text{C}$  (табл. 2), он, скорее всего, связан с образованием  $\theta$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рефлексы от этих фаз были наиболее интенсивными на рентгенограмме исследуемого катализатора).

На дифрактограммах прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  x% NiO-10%  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, содер-

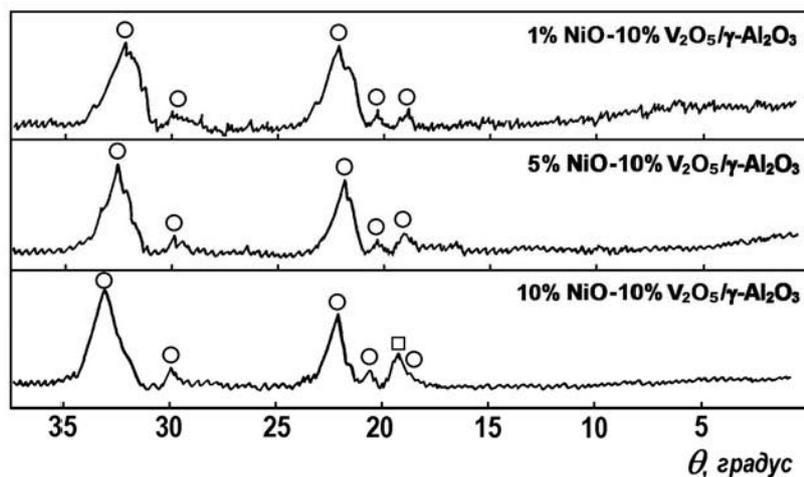


Рис. 7. Рентгенограммы некоторых x% NiO-10%  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (AlNiV-системы), прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  (6 ч):  $\circ$  -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\square$  -  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

жащих  $\leq 5$  масс.% NiO, наблюдаются только дифракционные линии от шпинельной фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7 и табл. 5). Это свидетельствует о том, что соединения ванадия и/или никеля в AlNiV-системах присутствуют, главным образом, в рентгеноаморфном состоянии. Лишь при концентрациях NiO  $\sim 10$  масс.% дополнительно регистрируется рефлекс с  $d/n \sim 2,40$ - $2,41$  Å, который, как и в случае алюмоникелевых систем, обусловлен появлением объемной фазы NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [JCPDS 100339] (рис. 7). Как видно из данных РФА, интенсивность линий шпинельной фазы практически не меняется в исследованном интервале содержаний никеля (0-10 масс.% NiO). Никаких других фаз в исследованном концентрационном диапазоне составов NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов нами не наблюдалось. Хотя, по данным Хуареса и др. [13], при высоких концентрациях нанесенных компонентов (суммарное содержание NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – до 28 вес.%; S  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г) в NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образцах возможно также образование ортованадата никеля, Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, и небольших количеств NiO.

Информация по структуре и состоянию ионов никеля и ванадия в NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах, которая содержится в доступной литературе, на данный момент весьма ограничена. Как показывают результаты исследований методом РФЭС [12,13,27,28], ионы никеля в окисленных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образцах находятся в состоянии окисления 2+, а ионы ванадия – преимущественно в состоянии окисления 5+ [12,13]; но часть ионов ванадия, возможно, присутствует также и в состоянии окисления 4+ [12]. С помощью методов РФЭС, РФА и хемосорбции H<sub>2</sub> было установлено [13,27], что введение оксида ванадия (V) в состав алюмоникелевых композиций приводит к подавлению образования NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (в результате ингибирования диффузии ионов никеля в глубь решетки носителя). Это происходит потому, что ванадий частично концентрируется на границе раздела между поверхностью алюмооксидного носителя и фазой никеля; в результате такой локализации ионов ванадия поверхность NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов гораздо более обогащена ионами никеля по сравнению с алюмоникелевыми образцами, содержащими то же самое количество NiO [13].

Считается [14,37-41], что в нанесенных алюмованадиевых системах при относительно низких содержаниях ионов ванадия (V) на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $< 1,2$ - $2,3$  V/нм<sup>2</sup>) присутствуют в основном изолированные тетраэдры VO<sub>4</sub>; при умеренных концентрациях ( $1,2$ - $2,3$ ÷ $4,4$ - $7,0$  V/нм<sup>2</sup>) – двухмерные поливанадаты с октаэдрическим кислородным окружением ионов V<sup>5+</sup> (VO<sub>6</sub>), а при высоких поверхностных концентрациях ионов ванадия (V) ( $> 4,4$ - $7,0$  V/нм<sup>2</sup>) – объемные фазы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и/или AlVO<sub>4</sub> (причем ортованадат алюминия образуется при повышенных температурах в результате твердофазной реакции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с алюмооксидным носителем). Установлено [28], что в алюмоникельванадиевом катализаторе (5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-6% NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) резко возрастает доля полимеризованных оксидованадиевых структур относительно их количества в AlV-образце с аналогичным содержанием оксида ванадия (5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), т.е. добавка оксида никеля (II) способствует полимеризации мономерных форм VO<sub>x</sub>.

Повышенные значения отношений V/Ni на поверхности NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (рассчитанные из данных РФЭС), по сравнению с аналогичными номинальными отношениями V/Ni для этих образцов (рассчитанными исходя из их химического состава), свидетельствуют о том, что ванадий в NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-композициях локализуется преимущественно на самых верхних поверхностных слоях катализаторов, причем ванадатные структуры, возможно, частично покрывают некоторые никелевые центры [13]. Такой характер распределения нанесенных компонентов в алюмоникельванадиевых катализаторах вполне согласуется с термодинамическими предсказаниями, согласно которым в нанесенных многокомпонентных системах поверхность образцов наиболее обогащена теми компонентами, которые обладают наименьшей поверхностной энергией; в частности, поверхностная энергия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $6$ - $9 \times 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>) практически на порядок меньше величины поверхностной энергии NiO ( $\sim 110 \times 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>) [13].

Таким образом, исходя из полученных в настоящей работе результатов и имеющихся литературных данных, можно сделать вывод о том, что при содержаниях V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $< 15$  масс.% и NiO  $< 10$

Таблица 5. Характеристики x% NiO-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (AlVNi-системы), прокаленных при 600°C в течение 6 ч

Катализатор	Содержание (масс.%)			S <sub>уд.</sub> (м <sup>2</sup> /г)	I <sub>(440)</sub> <sup>*</sup> (отн. ед.)	Фазовый состав
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO			
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	10	0	180	0,83	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1% NiO-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	10	1	204	0,80	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5% NiO-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	10	5	190	0,85	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10% NiO-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	10	10	183	0,84	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

\* Интенсивность рефлекса (440) шпинельной фазы ( $d \sim 1,39$  Å) в пересчете на 1 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе и нормированная по интенсивности рефлекса (440) в чистом γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

масс.% фазовый состав исследуемых  $x\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -,  $x\%$   $NiO/\gamma-Al_2O_3$ - и  $x\%$   $NiO-10\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов, представлен только фазой  $\gamma$ -алюмооксидного носителя (т.е. нанесенные компоненты находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии). При содержаниях  $NiO > 5$  масс.% часть ионов никеля (II) в  $x\%$   $NiO/\gamma-Al_2O_3$ - и  $x\%$   $NiO-10\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -системах образует объемную фазу  $NiAl_2O_4$ , тогда как в  $x\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -образцах, содержащих  $\geq 15$  масс.%

$V_2O_5$ , часть ионов ванадия (V) образует объемную фазу ванадата алюминия ( $AlVO_4$ ). При этом структуру алюмоникельванадиевых катализаторов состава (0-5%)  $NiO-10\%$   $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов, проявляющих наибольшую активность в реакциях дегидрирования углеводородов [25,26], можно представить в виде шпинельной фазы  $\gamma$ -оксида алюминия, покрытой пленкой алюмината никеля, на поверхности которой расположены оксованадатные комплексы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любарский Г.Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.
2. Корниенко Т.П. Катализаторы реакций дегидрирования углеводородов. – В кн.: Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. 4. / Под ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наукова Думка. 1977. С. 147-186.
3. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. 240 с.
4. Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж. 2000. № 3. С. 69-80.
5. Mamedov E.A., Cortés Corberán V. Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks // Appl. Catal. A. 1995. V. 127. NN 1-2. P. 1-40.
6. 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.
7. Harlin M.E., Niemi V.M., Krause A.O.I. Alumina-Supported Vanadium Oxide in the Dehydrogenation of Butanes // J. Catal. 2000. V. 195. N 1. P. 67-78.
8. Шамилов Н.Т. Изучение физико-химических свойств  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализатора в реакции дегидрирования изобутана // Вестн. Бакин. ун-та. Сер. естеств. н. 2006. № 3. С. 27-32.
9. Ma H.-C., Fu Y.-H., Li Y., Wang Z.-L., Zhu W.-C., Wang G.-J. Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene over  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  Catalysts: Effects of the Extent of Catalyst Reduction on Catalytic Performance // Pol. J. Chem. 2003. V. 77. N 7. P. 903-908.
10. Jackson S.D., Rugmini S. Dehydrogenation of *n*-Butane over Vanadia Catalysts Supported on  $\theta$ -Alumina // J. Catal. 2007. V. 251. N 1. P. 59-68.
12. McGregor J., Huang Z., Shiko G., Gladden L.F., Stein R.S., Duer M.J., Wu Z., Stair P.C., Rugmini S., Jackson S.D. The Role of Surface Vanadia Species in Butane Dehydrogenation over  $VO_x/Al_2O_3$  // Catal. Today. 2009. V. 142. NN 3-4. P. 143-151.
13. Juárez López R., Godjaeva N.S., Cortés Corberán V., Fierro J.L.G., Mamedov E.A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Supported Vanadium-Containing Oxides // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. N 2. P. 281-296.
14. Heracleous E., Lee A.F., Wilson K., Lemonidou A.A. Investigation of Ni-Based Alumina Supported Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: Structural Characterization and Reactivity Studies // J. Catal. 2005. V. 231. N 1. P. 159-171.
15. Мелкумян Ф.Ш., Журавлев А.П., Молодоженюк Т.Б., Воробьев В.Н., Разиков К.Х. О формировании поверхностных центров с ионами ванадия на окиси алюминия // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 114-121.
16. El-Shobaky G.A., El-Barawy K.A., Abdalla F.H.A. Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate Supported on  $Al_2O_3$  // Thermochim. Acta. 1985. V. 96. N 1. P. 129-137.
17. Said A.A. Influence of  $Al_2O_3$  Support on the Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. N 21. P. 5869-5872.
18. 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.
19. Воробьев Л.Н., Бадалова И.К., Талитов Г.Ш. Изучение структуры алюмованадиевых катализаторов методом ЭПР // Узб. хим. ж. 1976. № 6. С. 20-22.
20. Бадалова И.К. Изучение структурных и адсорбционных свойств ванадиевых нанесенных катализаторов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата: Ин-т орг. катализа и электрохимии АН КазССР. 1982. 21 с.
21. Фролова Л.В., Масагутов Р.М., Ходос М.Я., Слободин Б.В. Формирование физико-химических свойств системы  $V_2O_5-Al_2O_3$  при прокаливании // Вопросы кинетики и катализа (Формирование катализаторов при прокаливании и восстановлении). – Иваново: Изд-во ИХТИ. 1987. – С. 48-51.
22. Abdalla F.H.A., El-Shobaky G.A., Hassan N.A. Effect of Sodium Oxide Doping on Solid-Solid Interactions between  $V_2O_5$  and  $Al_2O_3$  // J. Therm. Anal. 1996. V. 47. N 6. P. 1777-1785.
23. Selim S.A., Philip Ch.A., Mikhail R.Sh. Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate // Thermochim. Acta. 1980. V. 36. N 3. P. 287-297.

24. *Selim S.A., Philip Ch.A., Mikhail R.Sh.* Surface Properties of Thermally Decomposed Ammonium Metavanadate under Various Atmospheres // *Thermochim. Acta.* 1980. V. 39. N 3. P. 267-280.
24. *Сас Т.М., Новожилов В.А., Великодный Ю.А., Булычев В.Н., Суворов В.Н., Сорокин В.Е.* Термическое разложение метаванадата аммония // *Ж. неорган. химии.* 1978. Т. 23. № 12. С. 3254-3257.
25. *Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И.* Пути повышения эффективности  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторов в реакции дегидрирования этилбензола // *Нестационарные процессы в катализе: Тез. докл. III Всес. конф., Новосибирск, 21-23 окт. 1986.* Ч. II. Новосибирск, 1986. С. 68-69.
26. *Petrov I.Y., Zolotaryov O.V., Tryasunov B.G.* Dehydrotreatment of Coal-Derived  $C_7$ -Aromatics to Obtain Mesitylene // *Prospects for Coal Science in the XXIst Century (Coal Science'99): Proc. 10th Int. Conf. on Coal Sciences.* Taiyuan (Shanxi), People's Republic of China, September 12-17, 1999 (B.Q. Li and Z.Y. Liu, Eds.). – Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press, 1999. V. 2. P. 985-988.
27. *Valentini A., Carreno N.L.V., Probst L.F.D., Lisboa-Filho P.N., Schreiner W.H., Leite E.R., Longo E.* Role of Vanadium in  $Ni:Al_2O_3$  Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 255. N 1-2. P. 211-220.
28. *Vuurman M.A., Stufkens D.J., Oskam A., Deo G., Wachs I.E.* Combined Raman and IR Study of  $MO_x-V_2O_5/Al_2O_3$  ( $MO_x = MoO_3, WO_3, NiO, CoO$ ) Catalysts under Dehydrated Conditions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. N 17. P. 3259-3265.
29. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1997.
30. *Галимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масагутов Р.М.* Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия. 1973. – 191 с.
31. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Формирование объемной фазы молибдата алюминия при термопревращениях оксо-комплексов Мо (VI) на поверхности  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* 2012. № 4. С. 93-105.
32. *Куркова Н.С., Кацобашвили Я.Р., Акчурина И.А.* Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений  $\gamma-Al_2O_3$  – носителя алюмоокисных катализаторов // *Ж. прикл. химии.* 1973. Т. 46. № 5. С. 1002-1007.
33. *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 // *Хим. и технол. топлив и масел.* 1975. № 11. С. 15-19.
34. *Brázdová V., Ganduglio-Pirovano M.V., Sauer J.* Crystal Structure and Vibrational Spectra of  $AlVO_4$ . A DFT Study // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. N 1. P. 394-400.
35. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Бяков А.Г.* Термическое разложение гексагидрата нитрата никеля (II) на воздухе // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* – 2011. № 6. С. 87-95.
36. *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.
37. *Roozeboom F., Medema J., Gellings P.J.* Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 2. A Laser Raman Spectroscopic Study of Oxidic Vanadium/ $\gamma$ -Alumina Catalysts // *Z. Phys. Chem.* 1978. Bd. 111. N 2. S. 215-224.
38. *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.
39. *Argyle M.D., Chen K., Bell A.T., Iglesia E.* Effect of Catalyst Structure on Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane on Alumina-Supported Vanadia // *J. Catal.* 2002. V. 208. N 1. P. 139-149.
40. *Concepción P., Navarro M.T., Blasco T., López Nieto J.M., Panzacchi B., Rey F.* Vanadium Oxide Supported on Mesoporous  $Al_2O_3$ . Preparation, Characterization and Reactivity // *Catal. Today.* 2004. V. 96. N 4. P. 179-186.
41. *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.
42. *Burggraf L.W., Leyden D.E., Chin R.L., Hercules D.M.* Photoacoustic Spectroscopy Study of Metal-Support Interactions in  $Co/\gamma-Al_2O_3$  and  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  Catalysts // *J. Catal.* 1982. V. 78. N 2. P. 360-379.

□ Авторы статьи:

Петров  
Иван Яковлевич,  
канд. хим. наук, научный со-  
трудник лаборатории углеродных  
наноструктурированных материалов  
Института углехимии и химического  
материаловедения СО РАН.  
Раб. тел.: 36-87-17; моб. тел.:  
8-903-07-00-338; e-mail:  
ipetrov@kemcity.ru

Трясунов  
Борис Григорьевич,  
докт. хим. наук, проф.  
каф. углехимии, пластмасс и инже-  
нерной защиты окружающей среды  
КузГТУ.  
Тел.: 8-903-047-00-16