

УДК 542.941.8:542.973:546.77

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНИДЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

VI. ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В предыдущих сообщениях [1-5] дан краткий обзор работ по фазовому составу, структуре и кислотно-основным свойствам окисленных и восстановленных алюромолибденовых катализаторов, а также по влиянию природы носителя на поверхностную структуру и восстанавливаемость оксидномолибденовых систем, нанесенных на другие минеральные подложки. В данной статье рассматриваются каталитические свойства алюромолибденовых (AM) катализаторов в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования углеводородов.

Каталитическая активность алюромолибденовых катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов

Исследования по неокислительному дегидрированию алифатических углеводородов на AM-катализаторах практически не проводились, хотя в литературе имеются сведения о том, что данные системы могут применяться при дегидрировании бутана [19]. Дегидрирующая активность AM-образцов ранее изучалась главным образом в реакции превращения циклогексана [6-11,13,20].

Найдено [7-9], что активность AM-катализаторов в этой реакции при содержании $\text{MoO}_3 < 3\text{-}4$ масс.% практически равна нулю, а при более высоких содержаниях молибдена она быстро возрастает, а выше 12 масс.% MoO_3 – стремится к некоторому насыщению. Такое поведение может быть объяснено тем, что в AM-образцах оксид молибдена (VI) состоит из активной и неактивной части [7-9]. Активная в реакции дегидрирования часть, по мнению Харламовой и др. [7], состоит преимущественно из молибдата алюминия и относительно легко восстанавливается, а неактивная часть связана с образованием трудно восстанавливаемого соединения молибдена с носителем, возможно, за счет миграции ионов Mo^{6+} в глубь решетки Al_2O_3 , где они становятся недоступными для каталитической реакции [7-9]. Заделение роста дегидрирующей активности в AM-образцах при содержаниях $\text{MoO}_3 > 12$ масс.% авторы работы [7] объясняют уменьшением дисперсности частиц активной фазы.

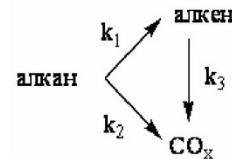
По данным Юсефа и сотр. [20], активность алюромолибденовых катализаторов в реакции

дегидрирования циклогексана проходит через максимум в области 10 вес.% MoO_3 , а при дегидрировании метилциклогексана – в области 5 вес.% MoO_3 .

После экстракции AM-катализаторов растворами аммиака активность в реакции дегидрирования циклогексана заметно снижается, тогда как изомеризующая активность у проэкстрагированных образцов довольно высока; это означает, что молибден после экстракции AM-катализаторов растворами аммиака обладает другими каталитическими свойствами [6].

Каталитическая активность алюромолибденовых катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов

Процессы окислительного дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов уже на протяжении нескольких десятков лет применяются в химической промышленности для получения крупнотоннажных мономеров – стирола, α -метилстирола, бутадиена-1,3 и изопрена, широко используемых для производства синтетических каучуков и пластических масс [28]. Сравнительно новой областью применения данной технологии является использование ее в последние годы для получения непредельных углеводородов в процессах окислительных превращений легких алканов [25,29]. В случае алюромолибденовых катализаторов окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов исследовалось, главным образом, в реакциях получения низкомолекулярных олефинов при превращениях пропана и этана [15,16,22-24,27]. Считается [15,22,23], что процессы окислительного дегидрирования алканов на нанесенных Mo-содержащих катализаторах протекают через ряд последовательно-параллельных реакций:



В частности, пропилен образуется в ходе первичных реакций окислительных превращений, лимитирующей стадией которых является первоначальная активация метиленовой связи C-H пропана (k_1), тогда как CO и CO_2 (CO_x) появляются в результате горения пропиленов, образовавшегося на стадии 1 (k_3), или непосредственного сгорания

самого пропана (k_2). Для селективных катализаторов окислительного дегидрирования отношение констант скоростей k_3/k_1 (горение пропана/дегидрирование пропана) – относительно низкое (~ 0,1) [15,26]. С увеличением степени конверсии пропана выходы пропилена падают, что сопровождается более высокими значениями отношения k_3/k_1 (~ 10-50). Это обусловлено низкой прочностью аллильных связей C-H в пропилене (по сравнению с более прочными связями C-H метиленовых групп в пропане) и, как правило, более высокими значениями энергии связи пропилена с поверхностью оксидных катализаторов [15,22,25,26].

Согласно результатам Чена и др. [15], скорости реакции окислительного дегидрирования пропана (значения чисел оборота) на АМ-катализаторах в пересчете на один атом переходного металла в интервале от 0,4 до 4,5 МоНм² возрастают с ростом поверхностной плотности молибдена и достигают максимального значения для образцов с ~ 4,5 МоНм²; такое поведение отражает увеличение реакционной способности поверхностных соединений молибдена, поскольку в этом интервале поверхностных плотностей Мо все MoO_x-структуры находятся на поверхности катализаторов преимущественно в виде двухмерных олигомеров. Как и для катализаторов на основе VO_x-структур [26], скорость реакции окислительного дегидрирования на двухмерных доменах насыщенного молибденового компонента выше, чем на изолированных мономерных структурах, и она возрастает с увеличением размеров доменов. Восстановимость доменов MoO_x также растет с увеличением их размеров, и наблюдается прямая корреляция между долей MoO₂, образующегося при восстановлении молибденового компонента, и активностью АМ-катализаторов в окислительном дегидрировании пропана. Таким образом, увеличение дегидрирующей активности АМ-образцов с ростом поверхностной плотности Мо объясняется более легким восстановлением более крупных доменов MoO_x по сравнению с более мелкими доменами. При поверхностных плотностях выше 4,5 МоНм² скорости реакции окислительного дегидрирования (на один атом Мо) в АМ-катализаторах снижаются вследствие образования трехмерных структур (полимолибдатов и объемной фазы MoO₃) и падения доступности активных центров, но скорость реакции окислительного дегидрирования на 1 м² поверхности (по БЭТ) у этих образцов достигала постоянного значения, несмотря на то, что поверхностная плотность Мо продолжала повышаться. Причина такого поведения заключается в том, что активность данных образцов определяется дегидрирующими свойствами двухмерных или трехмерных MoO_x-структур, полностью покрывающих поверхность алюмооксидного носителя и обладающих одинаковой реакционной способностью [15].

Отношение констант скоростей реакций окислительного дегидрирования пропана и полного окисления пропана возрастает с ростом поверхностной плотности Мо, достигая максимума при концентрациях ≥ 5 МоНм², после чего далее не меняется. Селективность по пропилену при нулевой конверсии пропана с увеличением поверхностной плотности Мо изменяется аналогичным образом; с другой стороны, константы скорости горения пропилена снижаются относительно констант скоростей окислительного дегидрирования пропана, поскольку с ростом поверхностной плотности Мо образуется все большее количество двухмерных структур. Эти данные указывают на то, что Mo-O-Al-структуры, преобладающие при низких поверхностных плотностях Мо, способствуют адсорбции пропилена, превращающегося в аллоксидные интермедиаты, которые в дальнейшем окисляются в нежелательные побочные продукты – оксиды углерода CO_x [15].

В работе Абелло и сотр. [24] показано, что активность АМ-катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана возрастает с повышением содержания Мо от 3,6 до 12,7 вес.% параллельно с увеличением кислотности и восстанавливаемости этих образцов. Замещение бренстедовских центров на поверхности АМ-катализатора путем введения ионов лития (0,3-1,2% Li-13% MoO₃/γ-Al₂O₃) приводит к подавлению неселективного маршрута окисления пропана, осуществляющегося на кислотных центрах; причем порядок введения Li не имеет существенного значения [27]. Наибольший промотирующий эффект лития наблюдается при уровнях конверсии пропана < 20%. Так, при степени его превращения ~ 10% селективность по пропилену возрастает с 50 до 60%. С повышением величины конверсии C₃H₈ в промотированных литием АМ-образцах селективность по пропилену уменьшается, выходя на стабильный уровень в области степеней превращения ~ 25%, а положительный эффект добавок лития на дегидрирующую активность АМ-катализаторов при этом отсутствует [27].

Сообщалось также об успешном применении алюмомолибденовых систем с различным содержанием MoO₃ (3-22 вес.%) в качестве катализаторов окислительного дегидрирования этилбензола в стирол [17,18]. Степень конверсии этилбензола в зависимости от состава АМ-катализаторов изменяется от 2% (для чистого γ-Al₂O₃) до 32% (для образца 22% MoO₃/γ-Al₂O₃), причем селективность по стиролу у исследуемых катализаторов была на достаточно высоком уровне (71-84%). Активность АМ-образцов в реакции окислительного дегидрирования этилбензола с увеличением концентрации молибдена быстро возрастает до 10-11 вес.% MoO₃, а затем выходит на постоянный уровень, что свидетельствует о превалирующей роли ионов молибдена в данной реакции и монослоином характере их распределения на поверх-

ности носителя [17].

Механизмы реакций неокислительного дегидрирования циклопарафиновых углеводородов на алюмомолибденовых катализаторах

Юсеф и др. [20] на основании кинетических данных (экспоненциальное падение удельной дегидрирующей активности с ростом степени покрытия поверхности носителя молибденом и от-

кислорода в реакционной системе, реакция дегидрирования циклогексана протекает по механизму окислительного дегидрирования. При этом в случае проведения реакции на образцах, содержащих < 15 масс.% MoO_3 , в продуктах преобладают циклогексен и бензол. При более высоких содержаниях молибдена циклогексен практически отсутствует, а, помимо бензола, регистрируются также продукты полного окисления циклогексана (CO , CO_2), образующиеся за счет окисления бензола.

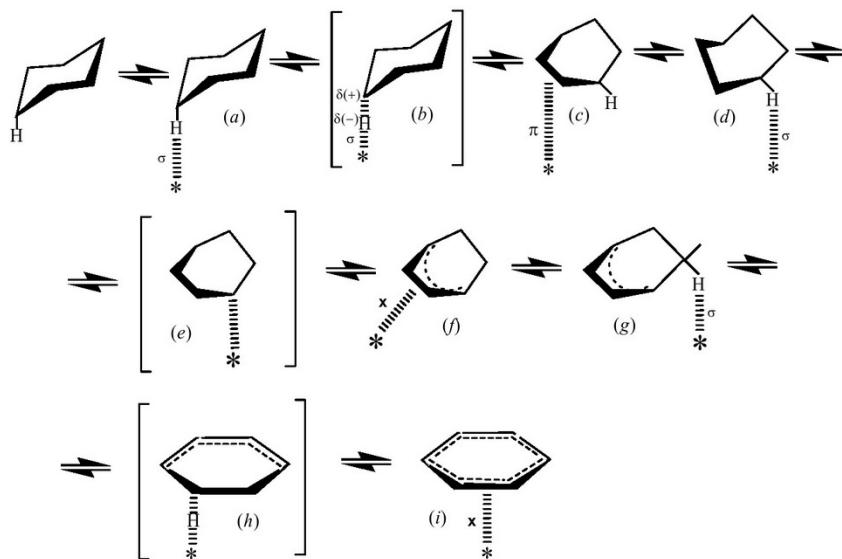


Рис. 1. Одноцентровый механизм реакции неокислительного дегидрирования циклогексана на алюмомолибденовых катализаторах [20]: * – активный центр.

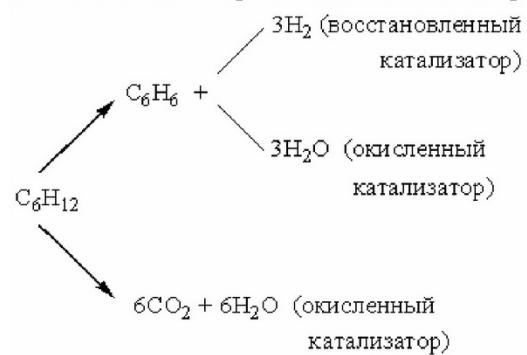
существие циклоолефинов в продуктах реакции) сделали вывод о том, что дегидрирование циклогексана до бензола на алюмомолибденовых и алюмоплатиновых катализаторах протекает по одноцентровому механизму без промежуточного образования циклоолефинов (рис. 1). В случае протекания реакции по такому механизму промежуточные циклоолефины не образуются, и катализ осуществляется с участием одноатомного центра катализатора (иона молибдена), который координирован не к атому водорода адсорбированного циклогексана, а к гидрид-иону, с периодическим изменением характера связи углеводорода с активным центром (π - или σ -связь) [20].

Однако большинство исследователей полагает, что дегидрирование циклогексана на алюмомолибденовых системах, как и на других оксидных катализаторах, осуществляется по двухцентровому механизму, подробно описанному Жерменом [21]. В рамках этой реакционной схемы предполагается (рис. 2), что циклогексан адсорбируется на двух катионах оксида металла с последующим ступенчатым отщеплением атомов водорода, причем стадия образования моноолефина (стадия 2) является здесь лимитирующей.

Магджоре и сотр. [11] полагают, что на окисленных АМ-катализаторах, даже при отсутствии

Авторы работы [11] сделали вывод, что оксиды углерода образуются в основном на октаэдрических соединениях молибдена, а бензол – на тетраэдрических.

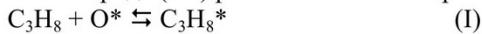
Добавление воды приводило к быстрой дезактивации АМ-катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана, но активность в реакции полного окисления падала быстрее, чем в реакции образования бензола. Для объяснения полученных результатов предложена следующая схема превращений циклогексана в зависимости от состояния окисления поверхности АМ-катализатора [11]:



Механизм реакций окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов на алюмомолибденовых катализаторах

Процесс окислительного дегидрирования пропана включает стадии восстановления центров Mo^{6+} и генерации кислородных вакансий и может быть описан в рамках окислительно-восстановительного механизма Марса-ван Кревелена в виде последовательности следующих элементарных реакций [22]:

1) слабая ассоциативная адсорбция пропана на атоме кислорода (O^*) решетки катализатора:



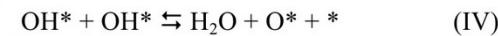
2) разрыв C-H-связи в результате отщепления водорода от пропана с участием соседнего атома решеточного кислорода:



3) десорбция пропилена в результате отщепления гидроксила:



4) рекомбинация OH-групп с образованием воды и восстановленного молибденового центра (*):



5) реокисление восстановленных молибденовых центров в результате диссоциативной адсорбции O_2 :



В этой схеме O^* представляет собой атом кислорода в составе поверхностного слоя MoO_x (например, $\text{Mo}=\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ или $\text{Mo}-\text{O}-\text{Me}$), OH^* – это гидроксильная группа в поверхностном молибденовом слое $\text{Mo}-\text{O}-\text{H}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*$ – адсорбированный пропоксид, связанный с Mo ($\text{Mo}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$), и * – поверхностная вакансия, связанная либо с катионом Mo^{4+} , либо с двумя катионами Mo^{5+} в решетке MoO_x . При допущении псевдостационар-

ного состояния для всех адсорбированных интермедиатов и квазиравновесных условий протекания реакции для стадий I и IV кинетическое уравнение процесса окислительного дегидрирования пропана может быть выражено в виде:

$$r = k_{II} K_I [\text{C}_3\text{H}_8] / \{1 + (K_{IV} [\text{H}_2\text{O}])^{0.5} (k_{II} K_I [\text{C}_3\text{H}_8] / 2k_V [\text{O}_2])^{0.25}\}^2$$

где k_i и K_i – соответственно константа скорости и константа равновесия для i -той элементарной стадии. Теоретически рассчитанные по этому уравнению значения скоростей реакции окислительного дегидрирования C_3H_8 на нанесенных Mo-содержащих катализаторах практически совпадают с наблюдаемыми экспериментальными данными [22].

Позднее [23] была выявлена взаимосвязь между механизмом реакции окислительного дегидрирования пропана, скоростями восстановления нанесенных молибденсодержащих систем ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, MoO_3/MgO) водородом и электронными переходами, ответственными за край поглощения в электронных спектрах диспергированного оксида молибдена, состоящего преимущественно из двумерных островков MoO_x на поверхности исследуемых катализаторов. Скорости окислительного дегидрирования пропана (числа оборота) в присутствии исследуемых оксидных катализаторов возрастили параллельно с ростом скоростей восстановления нанесенных оксидов металлов водородом, но при этом скорости окислительного дегидрирования пропана значительно различались для металлоксидных катализаторов с одинаковыми скоростями восстанов-

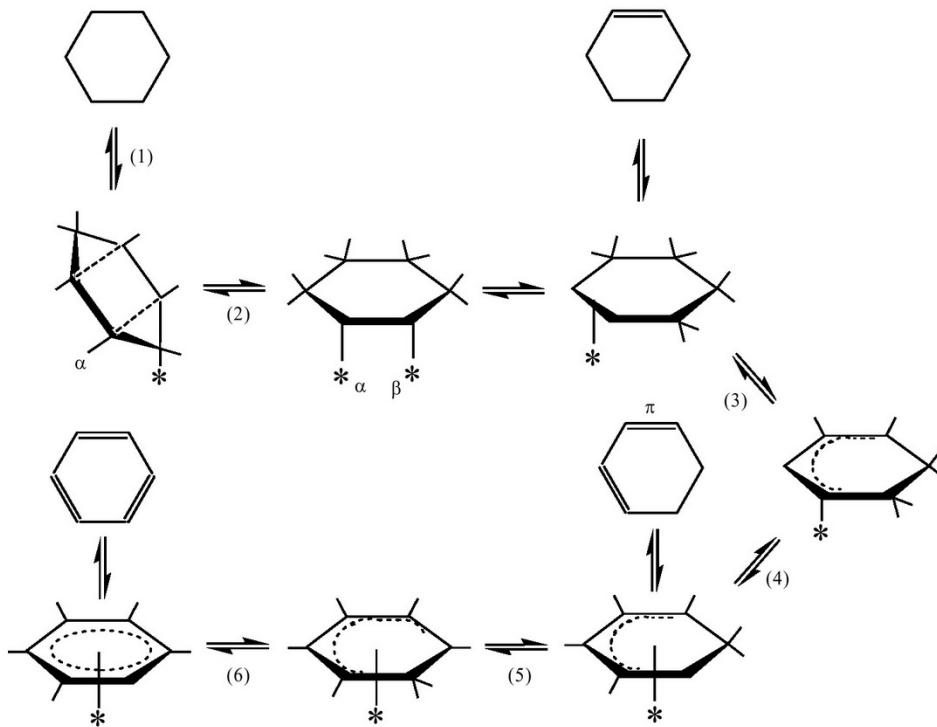


Рис. 2. Двухцентровый механизм реакции неокислительного дегидрирования циклогексана по Жермену [20,21]: * – активный центр.

ления. Скорости реакции окислительного дегидрирования пропана монотонно возрастили по мере того, как энергия края поглощения спектров образцов в УФ-видимой области снижалась. Более низкие энергии поглощения соответствовали более высоким скоростям окислительного дегидрирования пропана. Эти результаты, вместе с соответствующими механизмами электронного переноса в ходе активации C-H-связи и осуществления процессов переноса заряда от металла к лигандам, ответственных за появления краевого спектра в УФ-видимой области, указывают на то, что стабильность активированных комплексов на стадии диссоциации C-H-связи сильно зависит от способности островков активного оксида передавать электроны, локализованные на атомах решеточно-го кислорода, металлическим центрам [23].

Природа активных центров дегидрирования углеводородов в алюмомолибденовых катализаторах

В работах [7,8] сделан вывод о том, что активной в реакции дегидрирования циклогексана является водорасторимая форма молибдена (VI), переходящая при восстановлении в Mo (IV). Однако, по мнению Лью и Уэллера [12], наличия устойчивой корреляции между количеством ионов Mo (IV) и активностью в реакции дегидрирования циклогексана еще недостаточно для однозначного вывода о том, что активными центрами в указанной реакции являются ионы Mo^{4+} . Франсен и сотр. [10] обнаружили, что в восстановленных АМ-образцах около 10-20% атомов молибдена ведут себя отлично от остальных. Поскольку приблизительно такое же количество ионов молибдена находится в восстановленных АМ-катализаторах в состоянии окисления 5+ и такое же их количество отравляется пиридином (при введении контактного яда перед измерением каталитической активности) было предположено [10], что ионы Mo^{5+} входят в состав активных центров дегидрирования циклогексана. Корреляция между количеством ионов Mo^{5+} и активностью в реакции дегидрирования отмечена также в работе [7]. По данным Кордулиса и сотр. [13], максимум активности в реакции дегидрирования циклогексана на АМ-катализаторах не зависит ни от геометрических (степень дисперсии частиц) и структурных характеристик молибденовой фазы, ни от полупроводниковых свойств катализаторов, а сама активность зависит практически исключительно от восстанавливаемости АМ-образцов (чем выше восстанавливаемость, тем выше дегидрирующая активность) и, следовательно, от конечного валентного состояния нанесенного молибдена [13]. Результаты, полученные Магджоре и др. [11], подтверждают данные авторов [13] о том, что более глубокое восстановление АМ-образцов приводит к более высокой активности в реакции дегидрирования циклогексана и свидетельствуют об относи-

тельно низкой активности ионов Mo^{5+} в указанной реакции по сравнению с более восстановленными формами молибдена. Интересно, что прямая зависимость между каталитической активностью и степенью восстановления АМ-катализаторов наблюдается также и в обратной реакции гидрирования бензола до циклогексана [14]. Значительная конверсия в этой реакции отмечается только при температурах восстановления образцов $\geq 600^\circ\text{C}$, и с увеличением средней степени восстановления активность возрастала. Сравнение распределения состояний окисления Mo, определенных по данным РФЭС, с результатами измерений каталитической активности показывает, что частицы металлического Mo являются наиболее активными центрами в реакции гидрирования бензола (образцы, содержащие Mo⁰, были примерно в 5 раз активнее по сравнению с образцами, содержащими только Mo²⁺). Между тем, начальная гидрирующая активность, по-видимому, коррелирует с содержанием ионов Mo²⁺, хотя возможно, что активность, приписываемая этим ионам, на самом деле обусловлена небольшими количествами металлического Mo, не обнаруживаемого методом РФЭС [14].

Как было отмечено выше, активность АМ-катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов определяется дегидрирующими свойствами двухмерных или трехмерных MoO_x-структур, покрывающих поверхность алюмооксидного носителя и обладающих бренстедовской кислотностью [15,24]. Вопрос о природе активных центров АМ-образцов в этих реакциях окончательно еще не решен, но предполагается, что в состав активных центров входят ионы Mo⁴⁺ и/или Mo⁵⁺ [22]. Активация молекул алканов происходит на атомах кислорода поверхностного полимерного слоя MoO_x (т.е. на атомах кислорода, входящих в состав связей Mo=O, Mo-O-Mo или Mo-O-Al) [22,24]. Однако, результаты недавней работы группы греческих ученых [16] по изучению изменений КР-спектров АМ-образцов (в интервале поверхностных плотностей 1-12,5 Mo/nm²) в условиях окислительного дегидрирования этана в этилен (т.е. в атмосфере C₂H₆/O₂) свидетельствуют о том, что каталитическая активность АМ-систем в указанной реакции определяется, главным образом, мостиковыми Mo-O-Al-связями, с помощью которых MoO_x-структуры крепятся к алюмооксидному носителю. Предполагается [27], что при добавлении к АМ-системам добавок Li₂O ионы Li⁺ замещают ионы водорода в поверхностных Mo-OH-группах, что приводит к уменьшению восстанавливаемости соединений молибдена и ингибированию процесса активации пропана. В результате такого промотирования происходит снижение прочности (увеличение лабильности) терминалной Mo=O-связи, которое сопровождается уменьшением восстанавливаемости поверхностных соединений Mo и па-

дением степени конверсии пропана [27]. Такое поведение свидетельствует о том, что терминальные Mo=O-связи не являются активными центрами в реакции окислительного дегидрирования пропана, и этот вывод согласуется с недавними результатами Христодулакиса и сотр. [16].

Заключение

Анализ литературных данных, приведенных в настоящем сообщении и предыдущих обзорах [1-5] показывает, что нанесенные на различные минеральные носители (Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 и др.) оксидномолибденовые катализаторы можно рассматривать как типичные катализаторы монослоистого типа, в которых нанесенный оксид молибдена относительно равномерно тонким слоем распределен по поверхности оксидного носителя. Среди различных нанесенных оксидномолибденовых систем наибольший интерес представляют алюмомолибденовые композиции, обладающие высокими термической стабильностью и механической прочностью, а также хорошо развитой пористой структурой. Накопленная к настоящему времени информация свидетельствует о том, что алюмомолибденовые контакты обладают заметной катализитической активностью в реакциях дегидрирования и, особенно, окислительного дегидрирования различных углеводородов. Поэтому алюмомолибденовые композиции могут рассматриваться как достаточно перспективные системы для создания на их основе высокоэффективных катализаторов дегидрирования углеводородов. Если вкратце суммировать результаты, приведенные в этой и предшествующих статьях [1-5], то можно прийти к следующим выводам:

1. Фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов при концентрациях $\text{MoO}_3 < \sim 15\%$ обычно представлен одной лишь фазой исходного носителя с нанесенными поверхностными (рентгеноаморфными) соединениями Mo(VI); при более высоких концентрациях молибдена дополнительно появляются фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и/или MoO_3 (в зависимости от температуры прокаливания и типа исходного Al_2O_3). С ростом температуры прокаливания растет доля молибдата алюминия, увеличивающегося за счет поверхностных соединений молибдена и объемной фазы MoO_3 . Полнота взаимодействия компонентов в системе $\text{MoO}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ зависит преимущественно от температуры прокаливания, а степень окристаллизованности образующихся соединений – от концентрации MoO_3 . Причем фазовый состав монослоистого алюмомолибденового катализатора (16,8% MoO_3) не зависит от способа его приготовления (методом пропитки алюмооксидного носителя или термообработкой механических смесей MoO_3 и Al_2O_3), а определяется исключительно температурой прокаливания и свойствами носителя.

2. MoO_3 в составе алюмомолибденовых ком-

позиций оказывает минерализующее воздействие на фазовый состав алюмооксидного носителя, способствуя спеканию его частиц и ускорению фазовых переходов в метастабильных модификациях Al_2O_3 ($\gamma, \eta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta, \theta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$) при высокотемпературной термообработке катализаторов; степень минерализующего воздействия оксида молибдена (VI) на структуру Al_2O_3 возрастает с увеличением температуры термообработки и повышением концентрации нанесенного MoO_3 . Механизм минерализующего влияния оксида молибдена (VI) на процессы фазовых превращений и спекание алюмооксидного носителя до конца еще не прояснен: по одним представлениям, это объясняется относительно низкой температурой плавления MoO_3 ($\sim 795^\circ\text{C}$), что приводит к резкому усилению поверхностной диффузии атомов вблизи точки плавления оксида молибдена (VI) и соответственному снижению энергии кристаллической решетки $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$; согласно альтернативной точке зрения, минерализующее действие нанесенного MoO_3 на фазовые превращения оксида алюминия заключается в образовании и последующем разложении $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, который ускоряет фазовые преобразования катализатора, снижая температуру фазового перехода.

3. Структура поверхностных соединений молибдена в окисленных АМ-катализаторах, прокаленных при 500-600°C, зависит от концентрации нанесенного MoO_3 . При малых содержаниях MoO_3 ($\leq 4\text{-}7$ масс.%) на поверхности АМ-катализаторов присутствуют в основном изолированные тетраэдрически координированные ионы MoO_4^{2-} . При умеренных содержаниях MoO_3 (до 10-15 масс.%) преобладают поверхностные соединения, в которых ионы Mo^{6+} соединяются друг с другом с помощью мостиковых атомов кислорода с образованием полимолибдатных структур, в которых ионы молибдена находятся преимущественно в октаэдрической координации. При высоких концентрациях MoO_3 (≥ 20 масс.%) вновь возрастает доля тетраэдрически координированного Mo (VI) вследствие появления объемной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; одновременно с этим при относительно низких температурах прокаливания ($\leq 500^\circ\text{C}$) образуется также объемная фаза MoO_3 . Октаэдрически координированные ионы Mo(VI) в образцах с умеренным и высоким содержанием MoO_3 могут входить не только в состав поверхностных полимолибдатных структур, но также внедряться в решетку алюмооксидного носителя, занимая октаэдрические вакансии; однако, доля таких октаэдрических ионов Mo (VI) в АМ-катализаторах незначительна. С ростом температуры прокаливания от 500 до 600-700°C образование полимолибдатных структур с октаэдрическим Mo (VI) наблюдается при более низких концентрациях MoO_3 ($\sim 4\text{-}8$ масс.%), а в АМ-образцах с 10-20 масс.% MoO_3 при этих температурах прокаливания уже образуется $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Образование полимерных форм Mo

(VI) в низкоконцентрированных АМ-образцах при повышенных температурах происходит за счет спаривания мономерных тетраэдров MoO_4^{2-} . Но при этом изолированные тетраэдры MoO_4^{2-} не исчезают полностью даже при высоких концентрациях MoO_3 и присутствуют в АМ-образцах независимо от уровня содержания молибдена, хотя их концентрация в этом случае относительно невелика. Октаэдрические формы Mo (VI) на поверхности АМ-катализаторов могут рассматриваться как предшественники термодинамически более стабильной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Эти соединения, входящие в состав полимолибдатных структур, по своему строению очень близки к известным полианионам молибдена, существующим в водных растворах, например, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. В этих поверхностных структурах молекулярные атомы кислорода выстраиваются в параллельные ряды в соответствии с расположением OH-групп в дегидратированном оксиде алюминия, которые реагируют с ионами Mo (VI). Степень полимеризации соединений молибдена (VI) на поверхности АМ-катализаторов зависит не только от содержания MoO_3 , температуры прокаливания и свойств носителя, но также и от скорости удаления воды в процессе сушки образцов. Большинство ионов молибдена в окисленных алюмомолибденовых образцах находится в состоянии окисления 6+, хотя присутствует также небольшое количество ионов Mo^{5+} .

4. Поверхностные соединения молибдена обладают различной растворимостью в воде и водных растворах аммиака. В воде растворяются в основном изополисоединения молибдена кислотного типа, содержащие октаэдрический Mo (VI). Доля водорастворимых соединений очень мала для образцов, содержащих < 10 масс.% MoO_3 , но она резко возрастает с увеличением концентрации молибдена, достигая ~ 50% для АМ-катализаторов с ~ 25 масс.% MoO_3 . Данные различных спектральных методов (ЯМР-, Раман-, ИК-спектроскопия) позволяют сделать вывод о том, что водорастворимые соединения молибдена (VI), присущие на поверхности АМ-образцов, представляют собой гетерополикомплексы состава $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$ или $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. Количество «связанного» MoO_3 (не экстрагируемого в растворах аммиака) возрастает с увеличением температуры прокаливания образцов и содержанием молибдена в АМ-катализаторах; причем количество «связанного» MoO_3 коррелирует с концентрацией ионов Mo^{5+} , определяемых методом ЭПР. В водном растворе аммиака растворяются соединения молибдена со структурой типа ди- и тримолибдатов щелочных металлов, а также поверхностные тетраэдрически координированные ионы Mo (VI). Тетраэдрические и октаэдрические ионы Mo (VI), внедренные в приповерхностные пустоты решетки оксида алюминия, не растворимы ни в воде, ни в амми-

ке; они наиболее стабильны и каталитически неактивны.

5. Для описания свойств окисленных АМ-катализаторов предложено несколько моделей их структуры, которые условно можно разделить на две основные группы: 1) модели эпитетаксиального монослоя, предполагающие занятие ионами Mo^{6+} вакантных позиций на поверхности $\gamma(\eta)$ -оксида алюминия с достройкой его шпинельной структуры и 2) олигомерные или полимолибдатные модели монослоя, в которых предполагается, что поверхность АМ-катализаторов покрыта кластерами полианионов типа $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$, образованных, главным образом, октаэдрическими ионами Mo (VI), соединяющимися между собой с помощью мостиковых атомов кислорода. Эпитетаксиальные модели монослоя MoO_3 достаточно удачно описывают структуру АМ-катализаторов при относительно небольших концентрациях оксида молибдена (VI) (< 10 масс.% MoO_3), тогда как при высоких содержаниях MoO_3 структура АМ-катализаторов лучше описывается с помощью олигомерных моделей.

6. Соединения молибдена на поверхности окисленных АМ-катализаторов обладают различной восстанавливаемостью; при этом с ростом содержания молибдена увеличиваются как скорость, так и глубина восстановления. Степень восстановления возрастает также с увеличением температуры и продолжительности процесса. Различная восстанавливаемость соединений молибдена (VI) объясняется различной степенью их взаимодействия с Al_2O_3 ; в частности, слабо связанные с носителем октаэдрические соединения Mo (VI) легче восстанавливаются, чем прочно связанные с носителем тетраэдрические соединения Mo (VI). Если концентрация MoO_3 в АМ-катализаторах не превышает уровня монослоистого покрытия, то восстановление Mo (VI) идет обычно до состояния окисления 4+ в жестких условиях и до 5+ – в мягких, но даже при сравнительно жестких условиях восстановления ~ 10-20% ионов молибдена существует на поверхности АМ-катализаторов в виде Mo^{5+} , а часть ионов Mo^{6+} не восстанавливается совсем. В процессе восстановления АМ-образцов при умеренных температурах из октаэдрически координированных ионов Mo (VI) образуются ионы Mo^{4+} , а из тетраэдрически координированных – ионы Mo^{5+} . Обычно восстановление в водороде алюмомолибденовых систем при температурах 673-873 К (400-600°C) приводит к появлению на поверхности катализаторов смеси ионов молибдена с различными состояниями окисления: Mo (VI), Mo (V), Mo (IV) и Mo (II), а восстановление при температурах выше 900 К (~ 620°C) добавляет к ним еще и ионы Mo (0). С дальнейшим увеличением температуры глубина восстановления молибдена возрастает, и при 800-900°C основная масса состояний окисления молибдена представлена уже ионами Mo^0 .

7. В ходе восстановления далеко не весь водород, потраченный на восстановление АМ-катализаторов, удаляется в виде воды; на поверхности частично восстановленных АМ-образцов остается еще некоторое количество «прочно» адсорбированного водорода, который, по одним данным, может быть ассоциирован с гидроксильными группами, связанными с атомами молибдена, а по другим – скорее входит в состав OH-групп оксида алюминия, чем в состав групп Mo-OH.

8. При восстановлении монослоистого АМ-катализатора монослой MoO₃ не разрушается, но наблюдается некоторое его сжатие, которое вызвано тем фактом, что ионы молибдена спариваются с помощью атомов кислорода с изменением координации молибдена. Найдено, что в ходе восстановления АМ-катализаторов освобождается до 20% поверхности носителя, т.е. формируются «островки» восстановленных структур молибдена; образующиеся при восстановлении ионы Mo⁴⁺ мигрируют в октаэдрические центры поверхности γ-Al₂O₃. Более глубокое восстановление алюмомолибденового катализатора (до степеней окисления Mo < 4+) протекает значительно труднее.

9. При нанесении MoO₃ на Al₂O₃ на последнем генерируются сильные кислотные центры, причем в АМ-образцах, содержащих более 27 масс.% MoO₃, большинство кислых центров имеют значения H₀ в интервале от 6,8 до 3,3, тогда как в образцах с концентрацией MoO₃ ~ 12,5 масс.% наблюдаются более сильные кислотные центры (H₀ < 3,3). С ростом содержания MoO₃ общая кислотность алюмомолибденовых катализаторов возрастает, выходя на постоянный уровень при концентрациях оксида молибдена (VI) выше 15 вес.%. На поверхности АМ-катализаторов присутствуют как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры, причем практически все из них локализуются на оксиде алюминия. Как и в исходном Al₂O₃, на поверхности АМ-образцов имеется, по крайней мере, два типа льюисовских кислых центров (сильные и слабые), но доля сильных центров при введении MoO₃ в Al₂O₃ заметно возрастает. Увеличение числа и силы льюисовских кислых центров на поверхности γ-Al₂O₃ при введении оксида молибдена (VI) можно объяснить возрастанием числа координационно ненасыщенных ионов Al³⁺ (следствие стремления ионов Mo⁶⁺ «перетягивать» на себя ионы кислорода). Бренстедовские кислотные центры, отсутствующие на поверхности γ-Al₂O₃, появляются в АМ-образцах за счет того, что MoO₃ либо сам является источником протонов, либо генерирует их при участии носителя. Количество бренстедовских кислых центров с увеличением степени восстановления сначала возрастает, достигает максимума при средней степени окисления Mo ~ +5,6, а при дальнейшем восстановлении снижается до нуля. Льюисовская кислотность также проходит через максимум с уве-

личением степени восстановления образцов, но не исчезает совсем при более глубоком восстановлении.

10. В зависимости от концентрации MoO₃, наблюдаются два максимума кислотности АМ-образцов (при ~ 9-10 масс.% и ~ 25 масс.% MoO₃), которые относятся к образованию соответственно тетраэдрических и октаэдрических соединений молибдена (VI), и один минимум в области ~ 4 масс.% MoO₃. Минимум кислотности может быть объяснен полной нейтрализацией наиболее основных центров поверхности γ-Al₂O₃, в результате чего образуются нейтральные поверхностные соединения типа [MoO₄]²⁻. Первому максимуму соответствуют протонированные структуры, включающие анионы [HMoO₄]²⁻ и [H₂Mo₂O₇]²⁻ или катионы [MoO(OH)]²⁺; второй максимум обусловлен образованием структур типа Mo₄O₁₀(OH)₂. Однако, по данным других авторов, какой-либо связи между поверхностными структурами нанесенного на Al₂O₃ MoO₃ и бренстедовской кислотностью алюмомолибденовых катализаторов не обнаружено.

11. Кислотные свойства поверхности и структуру соединений молибдена в АМ-образцах можно регулировать путем введения в их состав различных модифицирующих добавок кислотного или основного характера. Например, при замещении (нейтрализации) основных гидроксильных групп поверхности оксида алюминия ионами фтора, фосфата или сульфата уменьшается количество центров адсорбции молибдат-ионов, что способствует полимеризации нанесенных соединений молибдена (VI) (образованию полимолибдатов) и ослаблению их связи с алюмооксидным носителем. Это приводит к снижению дисперсности нанесенной фазы молибдена и повышению ее восстанавливаемости. При взаимодействии фосфат-ионов с оксидом алюминия и соединениями молибдена возможно также образование поверхностных Mo-O-P-структур и фосфата алюминия Al₂PO₄.

12. При модификации оксида алюминия основными добавками (например, оксидами щелочных металлов) получаемый в результате эффект зависит как от размера катиона основного промотора, так и от его концентрации. В случае использования в качестве промоторов ионов Na⁺, K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ степень полимеризации поверхностных соединений молибдена (VI) уменьшается (возрастает доля мономерных MoO₄²⁻-ионов). Однако степень дисперсности нанесенной фазы молибдена (VI) при добавлении относительно небольших количеств этих промоторов практически не меняется, резко снижаясь лишь при высоких их концентрациях. При промотировании ионами Li⁺ как степень дисперсности нанесенной молибденовой фазы, так и доля тетраэдрически координированных ионов Mo (VI) в поверхностных соединениях молибдена, сохраняются постоянными незави-

висимо от содержания введенного Li_2O . Введение щелочных промоторов в нанесенные алюмомолибденовые катализаторы ингибитирует образование в них фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, тогда как прокаливание смесей исходных оксидов MoO_3 и Al_2O_3 в присутствии добавок Li_2O , Na_2O и MgO , наоборот, приводит к ускорению образования молибдата алюминия. Добавки щелочных промоторов тормозят также восстановление соединений молибдена в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах. Кроме того, щелочные промоторы могут изменять электронные свойства нанесенной фазы молибдена, повышая электропроводность и снижая энергию активации проводимости АМ-катализаторов, а также оказывать влияние на пористую структуру алюмомолибденовых систем. При введении большого количества щелочных добавок в алюмомолибденовые системы ($\text{Alk}/\text{Mo} > 2$) происходит разрушение молибденового монослоя и образование кристаллов отдельной фазы молибдатов щелочных металлов Me_2MoO_4 .

13. Природа носителя оказывает большое влияние на структуру и свойства нанесенных оксидномолибденовых катализаторов. Помимо состава образцов, ключевыми параметрами, определяющими физико-химические и каталитические свойства оксидномолибденовых композиций, нанесенных на различные минеральные подложки, являются кислотно-основные характеристики носителя и степень его взаимодействия с молибденовым компонентом. При слабом взаимодействии с носителем, что характерно для подложек с преимущественно кислотными свойствами (SiO_2), наблюдается, в основном, агломерация нанесенной фазы MoO_3 ; сильное взаимодействие молибденового компонента с носителем, что имеет место в случае подложек основного характера, приводит к образованию соли молибдена (VI). Наиболее стабильные монослои MoO_3 формируются на оксидах, обладающих амфотерными свойствами (Al_2O_3 , TiO_2). Наличие сильного взаимодействия MoO_3 с носителем способствует, как правило, лучшему диспергированию соединений Mo на поверхности катализатора. Первичное взаимодействие наносимой фазы Mo с носителем определяется величиной изоэлектрической точки носителя (IEP), которая уменьшается в ряду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$ от ~ 8 до 1,5-3; в случае Al_2O_3 , CeO_2 и TiO_2 ($\text{IEP} > 6$) образуются высокодисперсные монослойные катализаторы с высокой устойчивостью к восстановлению, что свидетельствует о сильном взаимодействии с носителем. В целом, можно констатировать, что оксидная фаза Mo высоко диспергирована и однородно распределена (практически в монослоиной форме) на поверхности TiO_2 , хорошо диспергирована и неоднородно распределена на поверхности Al_2O_3 и плохо диспергирована с неоднородным распределением на поверхностях SiO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и C (где было зафиксировано присутствие объемных кри-

сталлитов MoO_3).

14. Структура поверхностных соединений Mo (VI) в нанесенных оксидномолибденовых композициях также определяется, помимо состава образцов, главным образом, кислотно-основными характеристиками носителя. На основных носителях (MgO) образуются преимущественно тетраэдрические молибдатные структуры; на носителях, обладающих кислотными свойствами (SiO_2), формируется структура типа объемного MoO_3 ; на амфотерных оксидах (Al_2O_3 , TiO_2) преобладают полимолибдатные структуры с октаэдрически координированным молибденом (VI) ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ - и/или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ -ионы). Структура нанесенных соединений Mo (VI) зависит еще и от степени гидратации поверхности подложки. Так на полностью дегидратированной поверхности Al_2O_3 и TiO_2 мономерные соединения Mo (VI) представляют собой *монооксокомплексы* $\text{O}=\text{MoO}_4$ с одной двойной связью, четырьмя Mo-O-связями с поверхностью носителя и, по-видимому, одной длинной связью $\text{O}\cdot\cdot\text{Mo}$, противоположной двойной связи, тогда как на SiO_2 в этом случае формируется тетраэдрический *диоксокомплекс* с двумя двойными Mo=O-связями и двумя мостиковыми Mo-O-связями с носителем. В присутствии воды аналогичный *диоксокомплекс* образуется и на поверхности Al_2O_3 и TiO_2 , который при высокой степени гидратации поверхности носителя дополняется двумя координированными к молибдену молекулами воды. При высоких концентрациях молибдена на поверхности основных оксидов (MgO) образуются полимолибдаты с октаэдрически координированным Mo (VI) и MgMoO_4 (причем с увеличением степени гидратации образцов доля тетраэдрического молибдена возрастает). На поверхности высококонцентрированных кислотных оксидов (SiO_2) преобладает кристаллический MoO_3 . Полимолибдаты и кристаллический MoO_3 превалируют на поверхности высококонцентрированных алюмомолибденовых и молибдентитановых катализаторов, прокаленных при умеренных температурах; прокаливание при высоких температурах способствует превращению этих структур в $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ в случае $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -систем, тогда как в $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -катализаторах весь молибден переходит в объемную фазу MoO_3 . В $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -системах структура поверхностных соединений молибдена зависит от соотношения Si/Al в составе подложки: молибден (VI) связывается преимущественно в виде полимолибдатов в случае образцов, обогащенных Al_2O_3 , и в виде гетерополимолибдатов или $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ – в случае образцов, обогащенных SiO_2 .

15. Восстанавливаемость нанесенных на различные носители оксидномолибденовых соединений определяется как степенью дисперсности Mo, так и силой взаимодействия оксида молибдена (VI) с подложкой; сочетание высокой дисперсности Mo и слабого взаимодействия Mo-носитель

способствует, как правило, высокой восстановляемости катализаторов. Так, MoO_3 , нанесенный на SiO_2 , восстанавливается значительно легче, чем нанесенный на Al_2O_3 . Однако, помимо указанных факторов, немаловажную роль в восстановляемости нанесенных оксидномолибденовых систем играют кислотно-основные характеристики самого носителя и его окислительно-восстановительные свойства. Так, TiO_2 и CeO_2 , обладающие значительно большей восстановляемостью, чем оксид алюминия, способствуют восстановлению нанесенного оксида молибдена (VI) до степени окисления $\leq 4+$, что, вероятно, связано с дефицитом кислорода в данных материалах.

16. Активность алюмомолибденовых катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов обусловлена ионами молибдена и возрастает с увеличением концентрации MoO_3 до ~ 12 вес.%. Оксид молибдена (VI) в АМ-образцах состоит из активной и неактивной части. Предполагается, что активная в реакции неокислительного дегидрирования циклогексана часть состоит преимущественно из молибдата алюминия и относительно легко восстанавливается, а неактивная часть связана с образованием трудно восстанавливаемого соединения молибдена с носителем (возможно, за счет миграции ионов Mo^{6+} в глубь решетки Al_2O_3 , где они становятся недоступными для каталитической реакции). Замедление роста дегидрирующей активности в АМ-образцах при содержаниях $\text{MoO}_3 > 12$ масс.% обусловлено уменьшением дисперсности частиц активной фазы. Активной в реакции неокислительного дегидрирования циклогексана является водорастворимая форма молибдена (VI), переходящая при восстановлении в Mo (IV). Правда, отсюда еще не следует однозначный вывод о том, что активными центрами в реакции дегидрирования C_6H_{12} являются ионы Mo^{4+} , поскольку аналогичная прямая корреляция имеется также между дегидрирующей активностью АМ-катализаторов и количеством в них ионов Mo^{5+} . Более глубокое восстановление АМ-образцов приводит к более высокой активности в реакции дегидрирования циклогексана, что свидетельствуют об относительно низкой активности ионов Mo^{5+} в указанной реакции по сравнению с более восстановленными формами молибдена. Таким образом, активными в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов являются ионы молибдена со степенями окисления $< 6+$, но точная их природа окончательно пока не установлена. К настоящему времени предложены два механизма неокислительного дегидрирования циклогексана на алюмомолибденовых катализаторах. Согласно одноцентровому механизму, катализ осуществляется с участием одноатомного центра катализатора (иона молибдена), который координирован не к атому водорода адсорбированного циклогексана, а к гидрид-

иону, с периодическим изменением характера связи углеводорода с активным центром (π - или σ -связь). Согласно альтернативному двухцентровому механизму, предполагается, что циклогексан адсорбируется на двух катионах оксида металла с последующим ступенчатым отщеплением атомов водорода, причем стадия образованияmonoолефина является здесь лимитирующей. Предполагается также, что на окисленных АМ-катализаторах, даже в отсутствие кислорода в системе, реакция дегидрирования циклогексана протекает по механизму окислительного дегидрирования. При этом в случае проведения реакции на образцах, содержащих < 15 масс.% MoO_3 , в продуктах преобладают циклогексен и бензол; при более высоких содержаниях молибдена циклогексен практически отсутствует, а, помимо бензола, регистрируются также продукты полного окисления циклогексана (CO , CO_2), образующиеся за счет окисления бензола. Оксиды углерода образуются в основном на октаэдрических соединениях молибдена, а бензол – на тетраэдрических.

17. Активность АМ-катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов низкомолекулярных парафинов (этана, пропана) возрастает до поверхностной концентрации молибдена $\sim 4,5 \text{ Mo/nm}^2$, после чего практически не изменяется; считается, что эта активность обусловлена двухмерными или трехмерными MoO_x -структурами, покрывающими поверхность алюмооксидного носителя и обладающими бренстедовской кислотностью. Вопрос о природе активных центров АМ-образцов в этих реакциях окончательно еще не решен, но предполагается, что в состав активных центров входят ионы Mo^{4+} и/или Mo^{5+} . Активация молекул алканов в процессе их окислительного дегидрирования парафинов осуществляется на атомах кислорода мостиковых $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ -связей, с помощью которых MoO_x -структуры крепятся к алюмооксидному носителю, тогда как терминальные $\text{Mo}=\text{O}$ -связи участия в данных процессах не принимают. Добавки ионов лития к АМ-системам снижают количество бренстедовских кислых центров, локализующихся в поверхностных полимерных структурах Мо-фазы, причем порядок введения Li не имеет существенного значения. Считается, что ионы Li^+ замещают ионы водорода в поверхностных $\text{Mo}-\text{OH}$ -группах, что приводит к уменьшению восстановляемости соединений молибдена. Наибольший промотирующий эффект лития наблюдается при уровнях конверсии пропана $< 20\%$. Процесс окислительного дегидрирования парафинов включает стадии восстановления центров Mo^{6+} и генерации кислородных вакансий и может быть описан в рамках окислительно-восстановительного механизма Марса-ван Кревелена с участием атомов кислорода решетки АМ-катализатора при отщеплении атомов водорода от молекулы алкана на стадии необратимой активации С-Н-связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 1. Приготовление и фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2006. № 6.2. С. 100-108.
2. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 2. Структура поверхности окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С. 81-89.
3. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 3. Структура поверхности восстановленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С. 90-97.
4. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 4. Кислотно-основные свойства алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №2. С.69-77 .
5. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 5. Влияние природы носителя на структуру и свойства нанесенных оксидномолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №2. С. 77-87.
6. *Sonnemans J., Mars P.* The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts. I. The Monolayer MoO₃-Al₂O₃ Catalysts: Preparation and Catalytic Properties // J. Catal. 1973. V. 31. N 2. P. 209-219.
7. *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.
8. *Shmidt F.K., Kim En Khva, Timashkova B.V., Krasnopol'skaya S.M., Bauer N.E., Orlova N.N.* Influence of the Various Forms of Molybdena on the Adsorption and Catalytic (Dehydrogenation and Hydrogenolysis) Properties of Molybdena-Alumina // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14. N 3. P. 283-288.
9. *Ким Ен Хва.* Природа поверхностных соединений молибдена в алюмомолибденовых катализаторах и их некоторые физико-химические и катализические свойства: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Иркутск: ИГУ. 1985. 23 с.
10. *Fransen T., Van der Meer O., Mars P.* Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalysts. 1. The Adsorption of Pyridine in Relation with Molybdenum Valence // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 19. P. 2103-2107.
11. *Maggiore R., Giordano N., Crisafulli C., Castelli F., Solarino L., Bart J.C.J.* The Mechanism of Dehydrogenation of Cyclohexane on MoO₃/Al₂O₃ Catalysts // J. Catal. 1979. V. 60. N 2. P. 193-203.
12. *Liu H.-C., Weller S.W.* Studies of Molybdena-Alumina Catalysts // J. Catal. 1980. V. 66. N 1. P. 65-72.
13. *Kordulis C., Lycourghiotis A., Voliotis S.* Relations between Active Phase Characteristics and Catalytic Properties in Supported Metal Oxide Catalysts : The Dehydrogenation of Cyclohexane on Molybdena Catalysts Supported on γ -Al₂O₃ Doped with Alkali Cations // Appl. Catal. 1985. V. 15. N 2. P. 301-315.
14. *Yamada M., Yasumaru J., Houalla M., Hercules D.M.* Distribution of Molybdenum Oxidation States in Reduced Mo/Al₂O₃ Catalysts. Correlation with Benzene Hydrogenation Activity // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 18. P. 7037-7042.
15. *Chen K.S., Xie S., Bell A.T., Iglesia E.* Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO₃/Al₂O₃ // J. Catal. 2001. V. 198. N 2. P. 232-242.
16. *Christodoulakis A., Heracleous E., Lemonidou A.A., Boghosian S.* An Operando Raman Study of Structure and Reactivity of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane // J. Catal. 2006. V. 242. N 1. P. 16-25.
17. *Ciambelli P., Crescitelli S., De Simone G., Russo G., Valentino R.* Catalytic and Adsorptive Properties of Metal Oxides Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // Rev. port. Quim. 1977. V. 19. N 1-4. P. 81-85.
18. *Bagnasco G., Ciambelli P., Crescitelli S., Russo G.* Catalytic Activity of MoO₃·Al₂O₃ Systems in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Chim. e ind. 1978. V. 60. N 3. P. 202-206.
19. *Томас Ч.* Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 385 с.
20. *Youssef A.M., Hassan S.M., Ahmed A.I.* Structural and Textural Properties of Pt-Al₂O₃ and Mo-Al₂O₃ Catalysts in Relation of Their Dehydrogenation Activities // Egypt. J. Chem. 1984. V. 27. N 2. P. 219-228.
21. *Жермен Дж.* Катализитические превращения углеводородов. – М.: Мир. 1972. – 308 с.