

22. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. Kinetics and Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium, Molybdenum, and Tungsten Oxides // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 6. P. 1292-1299.
23. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 2002. V. 209. N 1. P. 35-42.
24. Abello M.C., Gomez M.F., Ferretti O. Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. Effect of Mo Loading // Appl. Catal. A. 2001. V. 207. NN 1-2. P. 421-431.
25. Blasco T., Lopez 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.
26. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 1999. V. 181. N 2. P. 205-216.
27. Abello M.C., Gomez M.F., Casella M., Ferretti O.A., Bañares M.A., Fierro J.L.G. Characterization and Performance for Propane Oxidative Dehydrogenation of Li-Modified MoO₃/Al₂O₃ Catalysts // Appl. Catal. A. 2003. V. 251. N 2. P. 435-447.
28. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. – 240 с.
29. Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегоард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж. 2000. № 3. С. 69-79.

□ Авторы статьи:

Петров

Иван Яковлевич

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

Трясунов

Борис Григорьевич

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

УДК 542.941.8:542.973:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

VII. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНО- ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Нанесенные оксиднованадиевые катализаторы используются во многих промышленных процессах, таких как парциальное окисление углеводородов и спиртов, селективное удаление NO_x, аммонолиз и другие [1,2]. Но лишь в последние годы они получили широкое распространение в процессах окислительного и неокислительного дегидрирования углеводородов [3,4]. Последнее кажется особенно удивительным, если учесть тот факт, что высокая дегидрирующая активность и селективность нанесенных ванадийсодержащих систем при превращениях различных углеводородов (сопоставимая с аналогичными показателями промышленных алюмохромовых композиций) была хорошо известна, по крайней мере, уже лет 50 тому назад [5-7]. В качестве минеральных носителей для приготовления нанесенных оксиднованадиевых катализаторов дегидрирования, как и в случае нанесенных молибденсодержащих систем, используются оксиды алюминия, магния, титана,

кремния, циркония и др. [1-4].

Обширная информация по структуре и реакционной способности ванадийсодержащих соединений на поверхности различных оксидных носителей представлена в ряде обзоров, появившихся в литературе за последние 10-15 лет [1-3,8]. В этих обзорах приведены данные по степени монослойного покрытия поверхности носителей ванадийсодержащими структурами, по стабильности монослоя оксида ванадия, состоянию окисления ионов ванадия, молекулярной структуре поверхностных соединений ванадия (в зависимости от окружения и состава катализатора), а также их кислотности и реакционной способности. В частности, авторы [2] отмечают уникальность свойств оксиднованадиевых систем по сравнению с другими нанесенными композициями. Так, поверхностная плотность оксиднованадиевого монослоя обычно в два раза выше, чем у других нанесенных металлооксидных катализаторов (например, нанесенных оксидов Mo, Cr, Re и т.д.). Более высокая плотность поверхностных соединений ванадия обеспечивает более высокое количество каталитически активных центров и минимизирует нежелательные по-

бочные реакции, катализируемые поверхностными центрами оксидного носителя. Слабый кислотный характер объемного оксида ванадия относительно других оксидов переходных металлов (например, оксидов Mo, Cr, Re и т.д.) также способствует минимизации побочных реакций. Кроме того, реакционная способность в пересчете на один активный центр, или "число оборота" (ЧО), при проведении реакций окисления в присутствии оксиднованадиевых соединений, как правило, значительно выше, чем значения ЧО, получаемые на нанесенных оксидномолибденовых и оксиднохромовых катализаторах. В результате этого нанесенные оксиднованадиевые катализаторы относятся к числу наиболее активных и селективных нанесенных оксиднометаллических катализаторов парциального окисления углеводородов.

Как и нанесенные оксидномолибденовые системы, оксиды ванадия на поверхности различных носителей в большинстве случаев можно отнести к классу типичных катализаторов монослоистого типа. В обстоятельном обзоре Бонда и Тахира [1] представлены многочисленные сведения по приготовлению, структуре и катализитическим свойствам монослоистых оксиднованадиевых катализаторов. Эти авторы предложили символ VO_x для обозначения структур оксиднованадиевых монослоев в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах. Использование VO_x -монослоев в качестве катализаторов для различных реакций имеет ряд существенных преимуществ. Во-первых, такие соединения имеют двухмерную структуру и, следовательно, однородны по своему строению; это позволяет избежать трудностей, связанных с разной активностью различных кристаллических плоскостей, присутствующих на поверхности ненанесенных

оксидов. Во-вторых, в ходе реакции структура катализаторов может изменяться в результате протекания окислительно-восстановительных или гидратационно-дегидратационных процессов. Но в случае монослоистых систем эти изменения ограничены, как правило, только структурой монослоя, и миграция ионов оксида в субповерхностные области катализатора (и наоборот) практически не происходит [1].

В предыдущей серии обзоров [55-60] нами рассмотрены структура и свойства нанесенных оксидномолибденовых катализаторов дегидрирования углеводородов. В предлагаемой серии статей эта тема будет далее распространена на нанесенные оксиднованадиевые композиции, в которых так же, как и ранее, основное внимание будет уделено катализаторам на алюмооксидной основе.

Методы приготовления нанесенных оксиднованадиевых катализаторов

В большинстве случаев при синтезе нанесенных оксиднованадиевых катализаторов, как и при получении нанесенных молибденсодержащих образцов, используется метод пропитки. При пропитке носителя чаще всего применяют водный раствор метаванадата аммония (NH_4VO_3). Состав и структура ванадат-анионов, присутствующих в водных растворах, сильно зависят от кислотности (основности) последних и общей концентрации ванадия [15,16]. Типичная диаграмма состояний ванадат-ионов в водной фазе при комнатной температуре представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, уменьшение значений pH водных растворов и увеличение в них содержания ванадия приводит к образованию более полимеризованных и более сложных по строению ванадат-ионов. Простые ионы VO_4^{3-} существуют только в растворах с $\text{pH} > 13$. При более низких pH в разбавленных растворах присутствуют протонированные моноядерные ванадат-ионы [HVO_4^{2-} или $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$], а в концентрированных растворах – полиядерные образования ванадия (V) с тетраэдрической координацией катиона металла (ди-, три- и тетраванадаты). В интервале $\text{pH} \sim 3-6$ в разбавленных растворах образуются в основном гидратированные и/или протонированные формы монометаванадат-ионов (VO_3^-), а при высоких концентрациях ванадия – преимущественно декаванадаты с координацией катиона металла, равной пяти или шести. При $\text{pH} \leq 3$ в случае низких концентраций ванадия преобладают катионы VO_2^+ , а

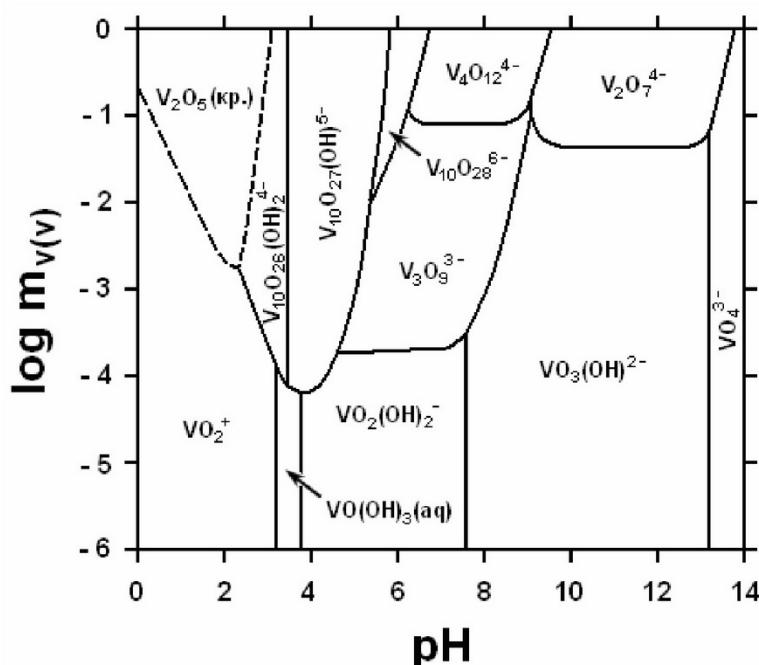


Рис. 1. Диаграмма состояния ванадатов в водных растворах при 25°C и $I = 1 \text{ M}$ [15,16].

Таблица 1. Предсказанные и наблюдаемые в КР-спектрах структуры оксосоединений ванадия (V) на поверхности различных оксидных носителей, формирующиеся при низких содержаниях ванадия [15]

Носитель	pH	Предсказанные структуры	Наблюдаемые структуры
MgO	11	VO ₃ (OH)	VO ₄ [*] , V ₂ O ₇ , (VO ₃) _n
γ-Al ₂ O ₃	8,9	VO ₃ (OH), (VO ₃) _n	(VO ₃) _n
ZrO ₂	5,9-6,1	VO ₂ (OH) ₂ , (VO ₃) _n	V ₂ O ₇ , (VO ₃) _n [*] , V ₁₀ O ₂₈ [*]
TiO ₂	6,0-6,4	VO ₂ (OH) ₂ , (VO ₃) _n	(VO ₃) _n , V ₁₀ O ₂₈ [*]
SiO ₂	3,9	V ₁₀ O ₂₆ (OH) ₂ , VO(OH) ₃	O _h ^{**}

* Преобладающие структуры.

** Структура типа декаванадата (согласно данным твердотельной ⁵¹V ЯМР-спектроскопии).

Таблица 2. Предсказанные и наблюдаемые в КР-спектрах структуры оксосоединений ванадия (V) на поверхности различных оксидных носителей, формирующиеся при высоких содержаниях ванадия [15]

Носитель	pH	Предсказанные структуры	Наблюдаемые структуры
MgO	11	VO ₃ (OH), V ₂ O ₇ , (VO ₃) _n	VO ₄ [*] , V ₂ O ₇ [*] , (VO ₃) _n
γ-Al ₂ O ₃	8,9	V ₂ O ₇ , (VO ₃) _n	(VO ₃) _n , V ₁₀ O ₂₈ [*]
ZrO ₂	5,9-6,1	(VO ₃) _n , V ₁₀ O ₂₇ (OH)	V ₁₀ O ₂₈ [*]
TiO ₂	6,0-6,4	(VO ₃) _n , V ₁₀ O ₂₈	V ₁₀ O ₂₈ [*]
SiO ₂	3,9	V ₁₀ O ₂₆ (OH) ₂ , V ₂ O ₅	V ₂ O ₅

* Преобладающие структуры.

при повышенных концентрациях ванадия образуется кристаллический V₂O₅ [15,16].

Предполагается, что взаимодействие ванадат-ионов с оксидной подложкой протекает через реакции конденсации между V-OH-группами и поверхностными гидроксильными группами носителя [17]. Различия между разными по природе оксидными носителями можно лучше понять, если сравнивать структуры гидратированных форм комплексов ванадия (V), адсорбирующихся на их поверхности, со структурой ванадат-ионов, присутствующих в водных растворах при различных pH [15].

В процессе пропитки при комнатной температуре поверхность оксидного носителя гидратируется, и фактически поверхностный оксиднованадиевый слой находится в водной среде. Поэтому структура оксиднованадиевого покрытия определяется химией водных растворов оксосоединений ванадия (V) и зависит от результирующего значения pH в точке нулевого заряда (TH3) поверхности носителя и концентрации оксида ванадия [15]. Хотя с уменьшением pH раствора и увеличением концентрации ванадия, как было отмечено выше, образуются более полимеризованные и более сложные по строению ванадийсодержащие структуры, вблизи поверхности катализатора значения pH растворов будут близки к значениям нулевой точки заряда оксида. Поскольку поверхности оксидных носителей заряжаются положительно при pH < TH3 и отрицательно – при pH > TH3, то, следовательно, остаточное значение pH в точке нулевого заряда и будет определять структуру гидратированных соединений ванадия, адсорбирующихся на поверхности данного носителя. Поэтому вблизи основных носителей (MgO) в растворах оксованадиевых соединений будут формироваться

структуры, характерные для щелочных растворов (VO₄, V₂O₇), а вблизи носителей с кислотными свойствами (TiO₂, ZrO₂ и SiO₂) – структуры, характерные для кислых растворов (преимущественно октаэдрически координированный V₁₀O₂₈ и его гидроксилированные аналоги); Al₂O₃, занимающий в этом ряду кислотности промежуточную позицию, благоприятствует формированию тетраэдрически координированных полимеризованных метаванадатов [(VO₃)_n] при низких степенях и октаэдрически координированных декаванадатов (V₁₀O₂₈) – при высоких степенях покрытия поверхности носителя, т.е. соединений, характерных для слабоосновных и слабокислых водных растворов ванадатов. Таким образом, зная состав оксованадиевых структур, присутствующих в водных растворах при определенном значении pH, можно предсказывать структуру образующихся поверхностных соединений ванадия при их адсорбции на том или ином оксидном носителе. Эти общие соображения схематически можно представить в виде двух таблиц для различных степеней покрытия носителей оксидом ванадия (табл. 1 и 2) [15].

В ходе термообработки (например, когда смесь водного ванадата аммония с носителем сушится) pH и концентрация ванадия могут изменяться; соответственно могут изменяться и типы ванадиевых соединений, первоначально образующихся на подложке в процессе адсорбции. Таким образом, на каждом этапе процессов сушки и прогревания состав и строение поверхностных комплексов ванадия в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах могут подвергаться существенным трансформациям.

В ряде случаев ванадиевые катализаторы получают методом ионного обмена. Широко используется адсорбция VOCl₃ [18,19], VO(i-C₃H₇O)₃

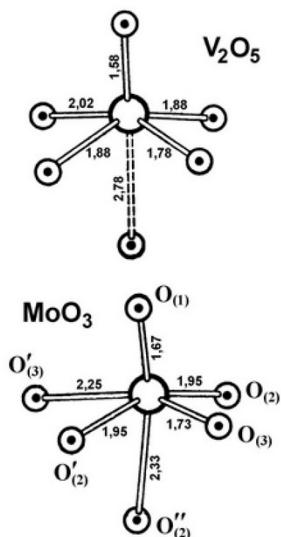


Рис. 2. Межатомные расстояния $Me-O$ в структурных единицах кристаллических решеток и V_2O_5 и MoO_3 [31].

[20,21], $VO(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ [22] и $VO(\text{acac})_2$ [23,24] из органических растворов. Эти синтезы являются сложными, процесс протекает полностью в неводной среде. В [25–28] показана возможность приготовления катализаторов с очень низким содержанием ванадия путем равновесной адсорбции ванадат-ионов из слабокислых водных растворов метаванадата аммония; данный метод позволяет получать ванадийсодержащие образцы с очень высокой степенью дисперсности активного компонента. При нанесении оксида ванадия (V) методом равновесной адсорбции количество нанесенного компонента мало зависит от концентрации пропитывающего раствора, но в большей степени определяется значением pH этого раствора. В частности, чем ниже величина pH пропитывающего раствора, тем выше количество адсорбированного компонента. При $pH \geq 8,6$ адсорбируются в основном тетраэдрически координированные анионы, а при меньших значениях pH – полимеризованные, октаэдрически координированные анионы [25]. Во всех этих случаях предполагается, что активными центрами адсорбции являются поверхностные гидроксильные группы. Сообщалось также о получении нанесенных ванадийсодержащих катализаторов осаждением V_2O_5 на подложку из газовой фазы [в виде паров $VO(OH)_3$] [26] и нагреванием механических смесей минеральных носителей с оксидом ванадия (V) при 773 К в токе сухого воздуха [29].

Ниже мы рассмотрим особенности формирования фазового состава алюмованадиевых катализаторов, которые чаще всего в последнее время используются в качестве катализаторов окислительного дегидрирования углеводородов.

Фазовый состав системы $V_2O_5\text{-Al}_2\text{O}_3$

Фазовый состав системы $V_2O_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлен фазами исходных оксидов алюминия и ванадия и

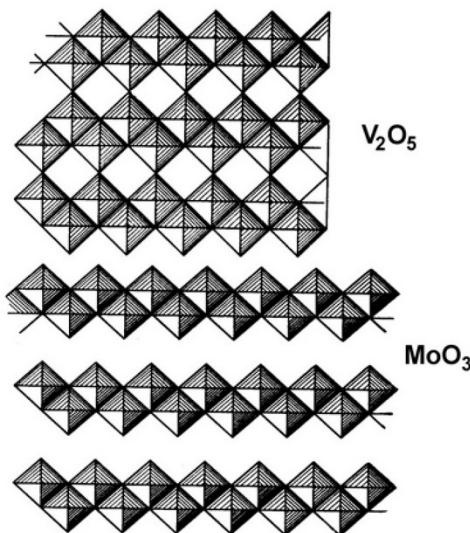


Рис. 3. Структурные мотивы кристаллических решеток V_2O_5 и MoO_3 [31].

продукта их взаимодействия – AlVO_4 . Для приготовления алюмованадиевых катализаторов, как и в случае алюмомолибденовых систем, алюмооксидный носитель представляет собой, как правило, низкотемпературные модификации Al_2O_3 , т.е. в основном в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (и реже в виде δ - и θ -фаз). Это обусловлено тем, что низкотемпературные модификации Al_2O_3 обладают высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой и характеризуются достаточной прочностью и термостабильностью. Структура V_2O_5 образована слоями ванадийкислородных полизэдротов, которые довольно слабо связаны между собой. Кристаллическая решетка пентоксида ванадия имеет орторомбическую симметрию с пространственной группой $D_{2h}\text{-}P_{mmn}$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 11,51 \text{ \AA}$; $b = 4,37 \text{ \AA}$ и $c = 3,56 \text{ \AA}$ [30].

В качестве основного координационного звена данной структуры, определяющей кислородное окружение иона ванадия, могут рассматриваться искаженная тригональная бипирамида (пять V-O-связей длиной 1,58–2,02 Å), искаженная терагональная пирамида или искаженный октаэдр (с шестой V-O-связью длиной ~ 2,8 Å) [30]. В этой координации имеется один терминальный (ванадильный) кислород O (1), связанный с одним атомом ванадия, один мостиковый кислород O (2), связывающий два атома ванадия, и три мостиковых кислорода O (3), связывающих три атома ванадия; причем величина одной из последних связей ванадия с трехкратно координированным кислородом очень велика и составляет ~ 2,8 Å [30–34]. Следует отметить большое стереохимическое сходство между структурами MoO_3 и V_2O_5 , на которое обратил внимание еще Бломберг в 1951 г.; однако, квадратная пирамида в структуре V_2O_5 выражена значительно сильнее (рис. 2), и шестая связь V-O много длиннее пятой (2,78–2,79 и 2,02

\AA) [30,31]. Основное отличие структуры V_2O_5 от MoO_3 в целом заключается только в том, что в пентоксиде ванадия «пакеты» MeO_3 соединяются вместе в общий каркас через вершины октаэдров ($\text{O}_{(1)}$), которые остаются свободными в MoO_3 (рис. 2). В семействе структур ReO_3 , к которому относятся и V_2O_5 , и MoO_3 , структурный мотив V_2O_5 является предельным, возникающим при максимальном уменьшении ширины слоя и/или увеличении числа звеньев, которыми «зацепляются» слои. В результате все октаэдры оказываются сочлененными и по вершинам, и по ребрам. Если же раздвинуть слои октаэдров так, чтобы они перестали сочленяться по вершинам, то получится слоистый мотив MoO_3 [со слоями-пакетами и свободными вершинами, по одной на каждый октаэдр (рис. 3)] [31]. Перспективный вид структуры V_2O_5 представлен на рис. 4.

Для описания структуры и каталитических свойств нанесенных оксиднованадиевых катализаторов в качестве модельной поверхности обычно выбирается плоскость (010) кристаллической решетки V_2O_5 , поскольку она содержит структуры VO_4 и V_2O_7 , которые, как считается, присутствуют на поверхности нанесенных оксиднованадиевых катализаторов и определяют их активность в реакциях парциального окисления углеводородов [32].

Согласно литературным данным [35], в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ установлено образование только одного соединения оксида ванадия с оксидом алюминия – ортованадата алюминия AlVO_4 , который был впервые получен и описан Брандтом в 1943 г. Ортованадат алюминия имеет триклинную симметрию (структурный тип FeVO_4) с параметрами кристаллической решетки: $a = 6,538 \text{ \AA}$; $b = 7,756 \text{ \AA}$; $c = 9,131 \text{ \AA}$; $\alpha = 96,17^\circ$; $\beta = 107,23^\circ$; $\gamma =$

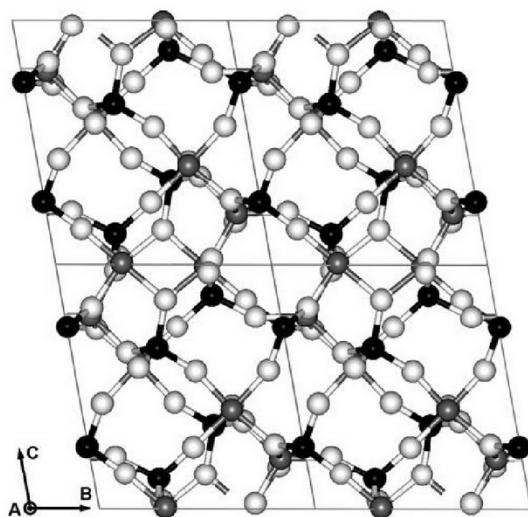


Рис. 5. Структура AlVO_4 . Атомы Al , V и O изображены соответственно в виде серых, черных и белых шаров [36].

$101,40^\circ$; $Z = 6$; $D_x = 3,354$; пространственная группа симметрии $\bar{P}\bar{1}$ [36]. Элементарная ячейка ортovanадата алюминия содержит три неэквивалентных по симметрии тетраэдра VO_4 , два неэквивалентных по симметрии октаэдра AlO_6 и один полиздр AlO_5 . Структура AlVO_4 изображена на рис. 5.

При термическом анализе осадка, полученного при смешении растворов метаванадата аммония и нитрата алюминия, помимо эндотермического эффекта при 100°C , связанного с удалением воды, наблюдается экзотермический эффект при 266°C , обусловленный кристаллизацией AlVO_4 ; кроме того, в высокотемпературной области можно наблюдать также эндотермический эффект при

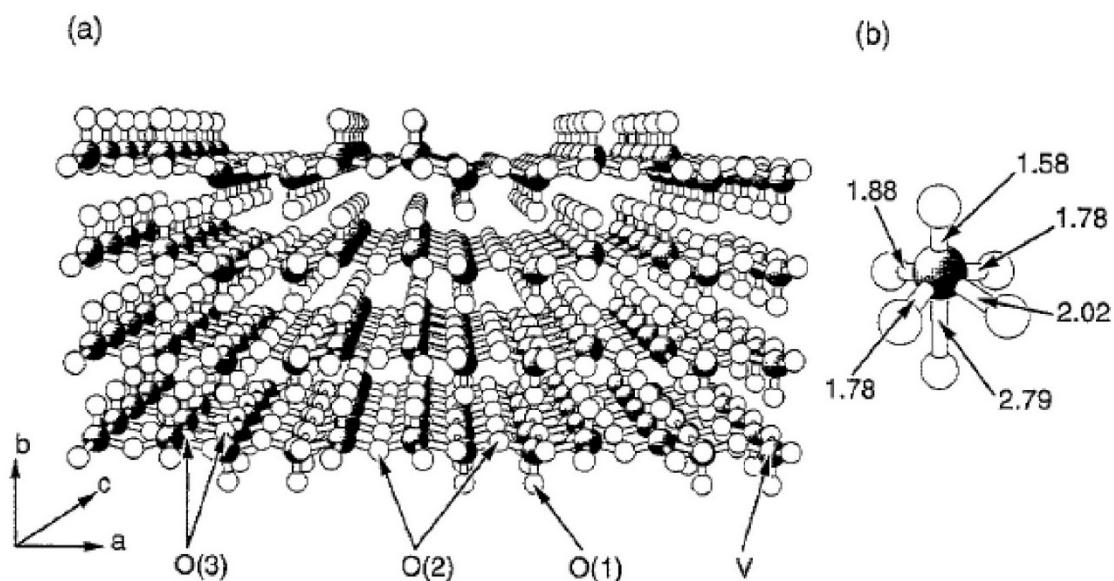


Рис. 4. Перспективный вид кристаллической решетки орторомбической фазы V_2O_5 (а) и координация кислорода вокруг атома ванадия (б) (расстояния $\text{V}-\text{O}$ приведены в \AA). [30]

765°C, относящийся к перитектическому плавлению ортovanадата алюминия ($\text{liq P} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{AlVO}_4$) [37].

Характер взаимодействия между компонентами в нанесенных $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах отчетливо проявляется на термограммах высушенных образцов. По данным [38-47], разложение чистой соли метаванадата аммония (NH_4VO_3) протекает в интервале 160-400°C, и этот процесс сопровождается двумя эндоэффектами с максимумами при 225 и 310°C, что приводит к образованию метастабильных структур, кристаллизующихся в пентоксид ванадия с сильным экзоэффектом в области 400-440°C [40]. Считается [38,41-47], что на первой стадии указанного процесса (225-250°C) образуется гексаванадат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, который затем в интервале температур 335-360°C переходит в V_2O_5 через промежуточное образование аммониевованадиевых бронз (290-330°C). За счет восстановления выделяющимся аммиаком образовавшийся V_2O_5 переходит нестехиометрический оксид V_2O_{5-x} (x – дефицит кислорода), который при 400°C имеет состав $\text{V}_2\text{O}_{5-0.08}$; в интервале 400-450°C он вновь окисляется до V_2O_5 , а с увеличением температуры опять происходит постепенная потеря кислорода и образование нестехиометрического оксида V_2O_{5-x} . После прокаливания при 1000°C этот оксид приобретает бруттоформулу $\text{V}_2\text{O}_{5-0.25}$ [40].

По данным [38], оксид алюминия в алюмованадиевых образцах способствует образованию $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и тормозит его разложение. С другой стороны, согласно результатам, полученным в [39], разложение NH_4VO_3 на Al_2O_3 происходит в три стадии; причем оксид алюминия способствует только разложению промежуточного гексаванадата аммония, превращающегося в V_2O_5 . Кроме того, значения энергий активации различных стадий разложения метаванадата аммония значительно снижаются при уменьшении концентрации NH_4VO_3 [39]. Наличие эндоэффектов при 230 и 650°C на термограммах непрокаленных алюмованадиевых катализаторов, содержащих > 10 масс.% V_2O_5 , по мнению авторов [40], указывает на образование фазы V_2O_5 , тогда как появление экзотерма в области 330-350°C, отсутствующего в исходных компонентах, свидетельствует об образовании новых соединений между оксидами ванадия и алюминия.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что на полосу поглощения, соответствующую поверхностному центру V=O (ванадильная связь), сильно влияет присутствие Al_2O_3 [39]. При этом в ходе нагревания оксида ванадия (V) на воздухе при 450°C в присутствии Al_2O_3 часть ионов V^{5+} решетки V_2O_5 , по-видимому, восстанавливается до V^{4+} и V^{3+} [38]. Это может быть объяснено растворением части ионов Al^{3+} в решетке V_2O_5 (в результате их внедрения в междуузельные позиции и/или катионные вакансии). При 650-660°C

взаимодействие между Al_2O_3 и V_2O_5 приводит к образованию хорошо окристаллизованного ортovanадата алюминия AlVO_4 , который разлагается при ~ 750°C с выделением кристаллических продуктов – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и V_2O_5 [38,39].

С использованием методов ДТА, ТГА и дифракции рентгеновских лучей исследовано влияние примеси Na_2O на твердофазное взаимодействие между V_2O_5 и Al_2O_3 при температурах 500-1000°C [48]. Примесь Na_2O усиливает взаимодействие между V_2O_5 и Al_2O_3 при температуре 650°C, приводящее к образованию AlVO_4 . При нагревании до 700°C AlVO_4 полностью разлагается, образуя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и V_2O_5 . Присутствие Na_2O при температуре 700°C приводит к некоторому торможению процесса кристаллизации. Нагревание чистых и легированных натрием твердых смесей при 1000°C приводит к дальнейшей кристаллизации α -корунда и V_2O_5 , а также к образованию ванадата натрия $\text{Na}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ (в Na-содержащих композициях) [48].

Исследование методами РФА, ЭПР- и ИК-спектроскопии алюмованадиевых катализаторов, приготовленных методами пропитки оксида алюминия раствором ацетилацетоната ванадила в хлороформе и смешением раствора оксалата ванадила с мокрым гидроксидом алюминия с последующими сушкой (120°C, 24 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) полученных образцов на воздухе, показало [49], что в случае образцов, полученных методом пропитки, образуется твердый раствор между компонентами катализатора (об этом, по мнению Новинской [49], свидетельствует увеличение значения межплоскостного расстояния самой интенсивной линии (плоскость 001) фазы V_2O_5 ($d = 4,38 \text{ \AA}$ и $4,52 \text{ \AA}$ в чистом V_2O_5 и в алюмованадиевых катализаторах, соответственно), тогда как в образцах, приготовленных методом смешения, обнаружены небольшие количества ортovanадата алюминия. Изучение алюмованадиевых катализаторов методом ЭПР показало присутствие тетравалентного ванадия не только в образцах, восстановленных водородом, но также и в невосстановленных катализаторах. Это свидетельствует о присутствии в $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах ионов ванадила (VO^{2+}), поскольку ион V^{4+} в тетраэдрическом окружении нельзя наблюдать при комнатной температуре; причем координация ионов VO^{2+} в алюмованадиевых системах сильно искажена вследствие взаимодействия с решеткой оксида алюминия [49].

В работе Фроловой и др. [50] с помощью ДТА, РФА, ИК-спектроскопии и инверсионной вольтамперометрии изучались процессы формирования структуры и фазового состава алюмованадиевых катализаторов, приготовленных термообработкой увлажненных смесей V_2O_5 и Al_2O_3 (глинозем, состоящий из 30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 70% $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Обнаружено, что до температуры прокаливания ~ 650°C не происходит никаких заметных изменений

структурой, фазового состава или удельной поверхности образцов; термообработка исследуемых смесей оксидов при 700°C приводила не только к плавлению V₂O₅ (эндоэффект в области 680°C на кривых ДТА), следствием чего резко уменьшалась удельная поверхность катализаторов (с 15 до 1 м²/г), но и к взаимодействию между оксидами. Фактически взаимодействие протекает с небольшими скоростями уже при 650°C. После перехода V₂O₅ в жидкое состояние этот процесс резко ускоряется, т.к. за счет капиллярных сил V₂O₅ распределяется по развитой поверхности оксида алюминия (~ 40 м²/г) и поверхность контакта оксидов при этом значительно возрастает. В процессе охлаждения образцов алюмованадиевых катализаторов кристаллическая решетка V₂O₅ испытывает воздействие решетки Al₂O₃, причем, чем меньше соотношение V₂O₅/Al₂O₃, тем большая часть V₂O₅ подвергается этому воздействию. Авторы не смогли с помощью РФА и ИК-спектроскопии надежно идентифицировать образующиеся при этом взаимодействии соединения, но, исходя из данных электрохимических измерений (инверсионная вольтамперометрия), они полагают, что уже на стадии смешения исходных оксидов в системе V₂O₅-Al₂O₃ образуются восстановленные центры типа V₄O₉, а после стадии прокаливания появляются продукты более глубокого взаимодействия типа V₆O₁₃. Ранее Чешницкий и сотр. [51] сообщили об образовании в ходе длительного (100 ч) прокаливания при 627°C V₂O₅ и Al₂O₃ ортovanадата алюминия (AlVO₄), который, в свою очередь, при 760-778°C вновь разлагался на исходные оксиды. Однако в работе [50] образование этого соединения не было зарегистрировано, возможно, вследствие малого времени термообработки образцов (1-2 ч). Как считают авторы [50], при взаимодействии исходных оксидов в системе V₂O₅-Al₂O₃ происходитискажение ванадийкислородных связей, изменение энергетики последних и, как следствие, увеличение подвижности поверхностного кислорода (вплоть до его частичного удаления в газовую фазу и восстановления ванадия). Все это приводит к образованию на поверхности алюмованадиевых катализаторов кристаллохимических центров, близких по структуре к низшим оксидам ванадия.

Подобный вывод подтверждается результатами работы [38], согласно которым часть ионов V⁵⁺ в решетке V₂O₅, по-видимому, восстанавливается до V⁴⁺ и V³⁺ при нагревании на воздухе оксида ванадия (V) в присутствии Al₂O₃ уже при 450°C. Это может быть объяснено растворением части ионов Al³⁺ в решетке V₂O₅ (в результате их внедрения в междуузельные позиции и/или катионные вакансии). Чистый Al₂O₃, использовавшийся в работе [38], после прокаливания на воздухе при 1000°C превращался в фазу κ-Al₂O₃, но при смешении с V₂O₅ в соотношении 0,5 V₂O₅/1,0 Al₂O₃ после прогрева на воздухе при 1000°C он полно-

стью переходил в хорошо окристаллизованную фазу α-Al₂O₃.

Влияние V₂O₅ на спекание и фазовые превращения оксида алюминия в алюмованадиевых катализаторах

Относительно низкая термическая стабильность алюмованадиевых катализаторов, накладывающая определенные ограничения на температурные режимы эксплуатации и срок их службы, отмечена и в публикациях других авторов [52-56]. Еще в работах Кацобашвили и сотр. [52,53] было показано, что оксид ванадия (V) в нанесенных алюмованадиевых катализаторах обладает ярко выраженным минерализующим действием, что способствует эффективному спеканию и фазовым переходам носителя этих образцов при их высокотемпературной обработке. Позднее Шевяковым и др. [48] с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенографии и адсорбции паров бензола (20°C, p/p_s ~ 0,95) было исследовано влияние содержания V₂O₅ на пористую структуру и скорость полиморфных превращений оксида алюминия в V₂O₅-Al₂O₃ образцах. Алюмованадиевые образцы (мольное соотношение V₂O₅/Al₂O₃ варьировалось в пределах от 0,013 до 0,13) готовились пропиткой гидроксида алюминия псевдобемитной структуры титрованными растворами метаванадата аммония с последующей сушкой при 110°C и термообработкой в токе сухого воздуха (3000 ч⁻¹) в течение 2 ч при температурах 650-1250°C. По данным Шевякова и сотр. [54], процессы спекания и фазовых превращений в носителе алюмованадиевых катализаторов определяются как количеством введенного V₂O₅, так и температурой термообработки. Так, в образце с мольным отношением V₂O₅/Al₂O₃ ~ 0,13 начало спекания происходит уже при 650°C. Однако наиболее полно минерализующее влияние V₂O₅ проявляется при 1000°C и максимальном содержании оксида ванадия (V) в композиции (т.е. при V₂O₅/Al₂O₃ ~ 0,13 моль/моль). Так, если после прокаливания исходного гидроксида алюминия при 1000°C на рентгенограммах и ИК-спектрах фиксируются только сигналы θ-Al₂O₃, то в ванадийсодержащем образце с V₂O₅/Al₂O₃ ~ 0,13 уже преобладает α-Al₂O₃. Минерализующий эффект V₂O₅, по мнению Шевякова и соавторов [54], связан с химическим взаимодействием между оксидом ванадия (V) и гидроксидом алюминия, а также возникновением в процессе термообработки микрофаз переменного состава с температурой плавления более низкой, чем температура отжига образца. Причем авторами работы [54] выявлена одна интересная особенность: минерализующее действие V₂O₅ конкурирует с его способностью стабилизировать структуру θ-Al₂O₃ при низких содержаниях оксида ванадия (V). Так, при мольном соотношении V₂O₅/Al₂O₃ ~ 0,027 в V₂O₅-Al₂O₃ образцах фаза θ-Al₂O₃ фиксируется вплоть до

1250°C, хотя исходный оксид алюминия при этой температуре прокаливания весь переходит в α -фазу. Предполагается [54], что такое стабилизирующее влияние V_2O_5 объясняется образованием твердых растворов внедрения на основе $\theta\text{-Al}_2O_3$, что способствует созданию диффузионных барьеров, препятствующих спеканию и фазовым переходам в оксиде алюминия.

Влияние температуры прокаливания (823-1623 К, 7 ч) на структуру алюмованадиевых катализаторов, приготовленных нанесением 10% V_2O_5 на $\gamma\text{-Al}_2O_3$, изучалось также методами РФА, ЭПР, ИКФП-спектроскопии, ТПВ-Н₂, ТПД-НH₃ и хемосорбции кислорода группой индийских исследователей [55]. Было установлено, что $\gamma\text{-Al}_2O_3$ в ходе термообработки в интервале температур 823-1623 К подвергается последовательным фазовым превращениям до $\alpha\text{-Al}_2O_3$ с промежуточным образованием δ - и θ -фаз оксида алюминия. Фаза $\gamma\text{-Al}_2O_3$ стабильна вплоть до температуры прокаливания 1223 К. Данные РФА свидетельствуют о том, что при температурах термообработки $\gamma\text{-Al}_2O_3$ в интервале 823-1323 К оксид ванадия присутствует на поверхности носителя в высокодисперсном аморфном состоянии, причем его дисперсия падает с увеличением температуры прокаливания оксида алюминия. ИКФП-спектры образцов катализаторов при высокой температуре прокаливания носителя (1323 К) показывают два пика поглощения при 1025 и 825 cm^{-1} , принадлежащих V_2O_5 . Результаты температурно-программированного восстановления свидетельствуют о наличии лишь одного пика восстановления, обусловленного V^{4+} ; при этом восстановляемость снижается с повы-

шением температуры прокаливания $\gamma\text{-Al}_2O_3$. Данные ТПД НH₃ указывают на то, что кислотность V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов уменьшается при переходе от $\gamma\text{-Al}_2O_3$ к $\theta\text{-Al}_2O_3$ и $\alpha\text{-Al}_2O_3$, а ЭПР спектры исследуемых катализаторов, полученные при комнатной температуре, показывают наличие V^{4+} -центров сискаженной тетраэдрической координацией [55].

Для повышения сопротивляемости алюмооксидного носителя минерализующему воздействию V_2O_5 некоторые авторы [56] предлагают предварительно обрабатывать $\gamma\text{-Al}_2O_3$, бемит или дегидратированный $\text{SiO}_2\text{-Al}_2O_3$ -когель алcoxисиланами с последующим прокаливанием Si-содержащей подложки при 500°C и получением обогащенного алюминием алюмосиликатного образца (5-11 вес.% SiO_2). Высокая стабильность такого носителя по отношению к воздействию оксида ванадия (V), по мнению авторов [56], обусловлена взаимодействием концевых поверхностных гидроксильных групп алюмооксидной основы с алcoxисиланом, например, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ или $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, с образованием жестко связанных, относительно мало-подвижных (при высоких температурах) алюмосиликатных структур. Предполагается, что спекание алюмованадиевых систем в ходе прокаливания их при высоких температурах на воздухе или в токе водяного пара, связано с высокой мобильностью поверхностных структур типа $\text{VO}_x\text{-AlO}_y$, которые не могут образоваться на кремнеоксидной поверхности, что и объясняет высокую устойчивость к действию V_2O_5 алюмосиликатных композиций, предлагаемых авторами [56].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond G.C., Tahir S.F. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. Preparation, Characterization and Catalytic Activity // Appl. Catal. 1991. V. 71. N 1. P. 1-31.
2. Wachs I.E., Weckhuysen B.M. Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 67-90.
3. 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.
4. 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.
5. Любарский Г.Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.
6. Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. 4. / Под ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наукова Думка. 1977. 296 с.
7. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия. 1980. 240 с.
8. 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.
9. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические 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.
10. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 2. Струк-

- тура поверхности окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С. 81-89.
11. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 3. Структура поверхности восстановленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С. 90-97.
12. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 4. Кислотно-основные свойства алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №2. С.69-77 .
13. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические 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.
14. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 6. Дегидрирование углеводородов на алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. КузГТУ. 2007. №3. С.73-84 .
15. Deo G., Wachs I.E. Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 15. P. 5889-5895.
16. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир. 1972. 872 с.
17. Давыдов А.А. Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 6. С. 1056-1067.
18. Haber J., Kozlowska A., Kozłowski R. The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds // J. Catal. 1986. V. 102. N 1. P. 52-63.
19. Busca G., Centi G., Marchetti L., Trifirò F. Chemical and Spectroscopic Study of the Nature of a Vanadium Oxide Monolayer Supported on a High-Surface-Area TiO₂ Anatase // Langmuir. 1986. V. 2. N 5. P. 568-577.
20. Nickl J., Schlägl R., Baiker A., Knözinger H., Ertl G. Preparation and Characterization of a Model System for the Study of Monolayers and Multilayers of Vanadia Supported on Titania // Catal. Lett. 1989. V. 3. N 5-6. P. 379-388.
21. Das N., Eckert H., Hu H., Wachs I.E., Walzer J.F., Feher F.J. Bonding States of Surface Vanadium (V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by ⁵¹V NMR and Raman Spectroscopy // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 31. P. 8240-8243.
22. Kijenski J., Baiker A., Glinski M., Dollenmeier P., Wokaun A. Monolayers and Double Layers of Vanadium Pentoxide on Different Carriers: Preparation, Characterization, and Catalytic Activities // J. Catal. 1986. V. 101. N 1. P. 1-11.
23. Tanaka T., Yamashita H., Tsuchitani R., Funabiki T., Yoshida S. X-Ray Absorption (EXAFS/XANES) Study of Supported Vanadium Oxide Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988 (I). V. 84. N 9. P. 2987-2999.
24. Enache D.I., Bordes-Richard E., Ensuque A., Bozon-Verduraz F. Vanadium Oxide Catalysts Supported on Zirconia and Titania. 1. Preparation and characterization // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. N 1. P. 93-102.
25. Wang L., Hall W.K. The Preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems // J. Catal. 1982. V. 77. N 1. P. 232-241.
26. 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.
27. Roozeboom F., Medema J., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 2. A Laser Raman Spectroscopic Study of Oxidic Vanadium/ γ -Alumina Catalysts // Z. Phys. Chem. 1978. Bd. 111. N 2. S. 215-224.
28. Roozeboom F., Mittelmeijer M.C., Moulijn J.A., Medema J., de Beer V.H.J., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 21. P. 2783-2791.
29. Hönicke D., Xu J. Study of Thermally Induced Vanadate Dispersion // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 16. P. 4699-4702.
30. Haber J., Witko M., Tokarz R. Vanadium Pentoxide. I. Structures and Properties // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 3-22.
31. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука. 1974. – 232 с.
32. Redfern P.C., Zapol P., Sternberg M., Adiga S.P., Zygmunt S.A., Curtiss L.A. Quantum Chemical Study of Mechanisms for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Oxide // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 16. P. 8363-8371.
33. Абдуллаев А.А., Беляев Л.М., Васильев А.Б., Добржанский Г.Ф. Колебательные спектры кристаллов пятиоксида ванадия // Физ. методы исслед. неорган. материалов. М. 1981. С. 188-195.

34. Манухин А.В., Плакси О.А., Степанов В.А. Колебательные спектры и химическая связь в V_2O_5 // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 251-254.
35. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. – М.: Наука. 1978. – 176 с.
36. Brázdrová 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.
37. Touboul M., Popot A. Control of Purity and Crystallinity of MVO_4 Compounds ($M = Al, Cr, Fe, In, Y, Nd$) by DTA // J. Thermal. Anal. 1986. V. 31. N 1. P. 117-124.
38. 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.
39. Said A.A. Influence of Al_2O_3 Support on the Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. N 21. P. 5869-5872.
40. Мелкумян Ф.Ш., Журавлев А.П., Молодоженок 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.
41. Brown M.E., Glasser L., Stewart B.V. The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate. II. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition // J. Therm. Anal. 1974. V. 6. N 5. P. 529-541.
42. Brown M.E., Glasser L., Stewart B.V. The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate. III. A Structural View of the Decomposition Mechanism // J. Therm. Anal. 1975. V. 7. N 1. P. 125-137.
43. Dziembaj R., Podolski J. Redox Processes in the Course of Thermal Decomposition of NH_4VO_3 // Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim. 1978. V. 26. N 9. P. 715-720.
44. Cac T.M., Новоэжилов 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.
45. 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.
46. Range K.-J., Zintl R., Heyns A.M. The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate (V) in Open and Closed Systems // Z. Naturforsch. 1988. V. B43. N 3. P. 309-317.
47. Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Котлярова Е.С. Исследование состава и структуры продуктов температурно-программированного разложения метаванадата аммония на воздухе // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. № 3. С. 57-66.
48. 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.
49. Nowińska K. Spectroscopic Characterization of $V_2O_3-Al_2O_3$ System // Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. chim. 1980. V.28. NN 11-12. P. 741-753.
50. 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.
51. Чешницкий С.М., Фотиев А.А., Сурат Л.Л. Система $V_2O_5-Al_2O_3$ // Ж. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 5. С. 1342-1344.
52. 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.
53. 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.
54. Шевяков А.М., Мухленов И.П., Черепков Г.В., Власов Е.А., Семин Е.Г. Исследование системы $V_2O_5-Al_2O_3$ // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 2. С. 360-363.
55. 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.
56. Murrell L.L., Dispenziere N.C., Jr. Silica-Stabilized Aluminas Resistant to Vanadium Attack under Severe High-Temperature Conditions // J. Catal. 1988. V. 111. N 2. P. 450-452.

□ Авторы статьи:

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

Трясунов
Борис Григорьевич
– докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии