

- $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 311. N 1-2. P. 205-211.
26. *El-Shobaky H.G., Mokhtar M., Ahmed A.S.* Effect of MgO-Doping on Solid-Solid Interactions in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 327. N 1-2. P. 39-46.
27. *Дадашев Б.А., Аббасов С.Г., Байрамлы А.А., Сарыджанов А.А., Гусейнов М.М.* Исследование влияния природы промоторов на свойства алюмомолибденовых катализаторов // Азерб. хим. ж. 1986. № 3. С. 3-6.
28. *Kordulis Ch., Voliotis S., Lycourghiotis A., Vattis D., Delmon B.* Studies on the State of Dispersion of Mo (VI) Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Doped with Alkali Cations // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. NN 2-3. P. 179-193.
29. *DeCanio S.J., Cataldo M.C., DeCanio E.C., Storm D.A.* Evidence from XPS for the Stabilization of High-Valent Molybdenum by Addition of Potassium in Mo/ Al_2O_3 Catalysts // *J. Catal.* 1989. V. 119. N 2. P. 256-260.
30. *O'Young C.-L.* Effects of Alkali-Metal Promoters (Potassium and Cesium) on a Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 5. P. 2016-2018.
31. *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 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 251. N 2. P. 435-447.
32. *Mross W.-D.* Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1983. V. 25. N 4. P. 591-637.
33. *Lycourghiotis A., Defosse C., Delannay F., Delmon B.* Effect of Sodium on the CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. Part 2. Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1980. V. 76 (I). N 10. P. 2052-2064.
34. *Kordulis C., Voliotis S., Lycourghiotis A.* Molybdena Catalysts Prepared on Modified Carriers: Regulation of the Symmetry and Valence of the Molybdenum Species Formed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Modified with Alkali Cations // *J. Less-Common Metals.* 1982. V. 84. N 2. P. 187-200.
35. *Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П.* Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 81 с.
36. *Стерлигов О.Д., Олферьева Т.Г., Кононов Н.Ф.* Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.
37. *Скарченко В.К.* Каталитическое дегидрирование углеводородов // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.
38. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. – М.: Мир. 1973. – 183 с.
39. *Tanabe K.* Solid acid and base catalysts. In: *Catalysis - Science and Technology* (Ed. J.R. Anderson and M. Boudart). – Berlin/Heidelberg/N.Y.: Springer-Verlag. 1981. V. 2. P. 231-273.

□ 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. хи-
мической технологии твердого
топлива и экологии

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

5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНО- ВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях [1-4] дан краткий

обзор работ по фазовому составу, структуре и кислотно-основным свойствам окисленных и восстановленных алюмомолибденовых катализаторов. В настоящем обзоре будет проведено сравнение структурных характеристик и физико-химических свойств алюмомолибденовых (AM)

систем с аналогичными показателями оксидномолибденовых композиций, нанесенных на другие минеральные носители.

Влияние характера взаимодействия с носителем на формирование монослоя MoO₃

Установлено [28], что при нанесении MoO₃ на различные оксидные носители образованию соли молибдена (VI) с оксидной основой способствует меньший заряд и больший радиус катиона носителя; слабое взаимодействие с оксидной подложкой (с возможной агломерацией нанесенной фазы) наблюдается в случае высокого заряда и малого радиуса катиона носителя; при умеренных зарядах и радиусах катионов носителей образуются наиболее стабильные монослои MoO₃. Отношение заряда к радиусу катиона (z/r) часто используется в качестве параметра, характеризующего кислотность поверхности оксида металла [30]. Таким образом, характер взаимодействия оксида молибдена (VI) с поверхностью минерального носителя во многом определяется кислотно-основными свойствами последнего. С этой точки зрения, наиболее стабильные монослои MoO₃ формируются на оксидах, обладающих амфотерными свойствами.

Как было отмечено в [2], при пропитке алюмооксидного носителя водорастворимыми солями молибдена (VI) – главным образом, растворами гептамолибдата аммония, – происходит взаимодействие полимолибдат-анионов с поверхностными OH-группами оксида алюминия. Ван Веен и Хендрикс [5] показали, что степень адсорбции гептамолибдат-ионов на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяется, в первую очередь, основными гидроксильными группами. Оценив число этих групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно дать количественное описание изотермы адсорбции. Когда используются слишком концентрированные растворы парамолибдата аммония, на поверхности Al₂O₃ выпадает осадок. На поверхности TiO₂ наблюдается только выпадение осадка, причем даже при низких концентрациях парамолибдата аммония; этот эффект, вероятно, обусловлен наличием кислотных OH-групп на поверхности TiO₂. На SiO₂ адсорбция протекает в незначительной степени, но при этом гептамолибдат аммония реагирует с оксидом кремния с образованием растворимых молибдосиликатных соединений [5].

В работе Заки, Исаила и Фахима [6] исследованы алюромолибденовые катализаторы, приготовленные на основе высокотемпературных модификаций оксида алюминия (θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Было установлено, что, как и в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5], при термообработке импрегнированных АМ-образцов на основе θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбированные парамолибдат-ионы взаимодействуют преимущественно с термически наиболее стабильными поверхностными OH-группами (т.е. с относительно наиболее основными), которые располагаются внутри и/или

в устьях тонких пор алюмооксидного носителя. Установлено, что $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ стабилизирует нанесенный молибденовый компонент в виде монослоя до ~ 12% MoO₃, тогда как этого не происходит на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, где образование Al₂(MoO₄)₃, а объемный MoO₃ фиксируется уже в АМ-катализаторе с 4% MoO₃ [6].

В работе [7] нанесенные молибденодержащие образцы (АМ, ТМ и ГМ) готовились методом равновесной адсорбции парамолибдата аммония на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (А), гидратированном диоксиде титана (Т) и глинистом минерале (Г) при различных pH раствора в проточно-циркуляционном режиме. Показано, что данные носители обладают различной адсорбционной способностью и оказывают определяющее влияние на количество водонерастворимой формы молибдена (Mo_h) и гидрирующую активность катализатора. Кислотность раствора парамолибдата аммония влияет на количество адсорбированного молибдена в соответствии с электростатической моделью адсорбции, а также определяет тип адсорбированных частиц в высушенных образцах и количество в них Mo_h [7].

Отмечена тесная связь между хемосорбицией кислорода на восстановленных MoO₃/TiO₂ и MoO₃/ZrO₂-катализаторах, содержанием в них ионов Mo⁵⁺ и активностью этих катализаторов в реакциях гидрообессеривания тиофена и гидрирования циклогексена: с увеличением содержания молибдена до ~ 6 и 4 вес.%, соответственно, все эти показатели возрастают, а затем выходят на постоянный уровень [31,37,38]. Поскольку аналогичные закономерности характерны и для алюромолибденовых систем [39], авторы работ [31,37,38] полагают, что на TiO₂ и ZrO₂ также реализуется монослойная оксидномолибденовая структура с “кластерным” (“островковым”) характером распределения оксида молибдена по поверхности носителя.

Несколько спектроскопических методов (в частности, ИКФП-спектроскопия – для характеристики OH-групп, РФЭС – для определения перераспределения состояний Mo, ЯМР на ядрах ⁹⁵Mo – для характеристики взаимодействия пропитывающего раствора с носителем, лазерная КР-спектроскопия – для детектирования MoO₃ и химическое тиривание – для определения основных гидроксилов) было использовано группой французских исследователей [8] для изучения химических процессов, происходящих в ходе адсорбции и осаждения молибдатных соединений на подложках $\gamma_c\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO₂/ $\gamma_c\text{-Al}_2\text{O}_3$. Авторы [8] выделяют два различных механизма взаимодействия между оксомолибденовыми соединениями и Al₂O₃ в «монослоеподобном» оксидномолибденовом покрытии (до предельной концентрации Mo ~ 3,7 атом·нм⁻² на поверхности чистого $\gamma_c\text{-Al}_2\text{O}_3$). Предполагается, что основные OH-группы оксида алюминия связываются с гептамерными оксомолибденовыми структурами до поверхностной кон-

центрации молибдена, равной ~ 2 атомам $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$. Эти реакционноспособные основные OH-группы могут постепенно удаляться в случае предварительной прививки соединений кремния перед пропиткой раствором Mo, что, однако, снижает уровень монослойного покрытия оксида молибдена (VI) на $\text{SiO}_2/\gamma_{\text{c}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ -подложках. Монослойная концентрация оксида молибдена (VI) на $\text{SiO}_2/\gamma_{\text{c}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителях с содержанием Si, равным или выше 1,0 атома $\text{Si}\cdot\text{nm}^{-2}$, составляет $\sim 1,5$ атома $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$. На чистом оксиде алюминия при содержаниях нанесенного MoO_3 в пределах между 2,0 и 3,7 атома $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$ реализуется другой механизм осаждения молибдена, в котором остающиеся основные OH-группы, а также другие OH-группы, участия не принимают [8].

Наличие сильного взаимодействия MoO_3 с носителем способствует лучшему диспергированию соединений Mo на поверхности катализатора; так, если на поверхности Al_2O_3 наблюдается относительно хорошая дисперсия оксида молибдена (VI) в достаточно широком интервале концентраций MoO_3 (6–18 вес.%), которая, правда, ухудшается с понижением pH пропитывающего раствора, то на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -образцов, независимо от условий приготовления катализаторов, фиксируется только фаза кристаллического MoO_3 [9].

Более слабое взаимодействие MoO_3 с SiO_2 (по сравнению с взаимодействием MoO_3 и Al_2O_3) подтверждается также в экспериментах по прокаливанию монослойных $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторов при высоких температурах [10]. В результате такой термообработки оксид молибдена (VI) стабилизируется на поверхности оксида алюминия за счет образования тройных Mo-Al-O-соединений и остается в составе алюмомолибденового катализатора даже после прокаливания при 1100 К в течение 3 ч, в то время как большая часть MoO_3 при этих условиях удаляется с поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -катализатора в процессе сублимации (остается лишь 6,5%). Такое поведение, по мнению авторов [10], связано с различиями в кислотности носителей: реакция MoO_3 с более основным Al_2O_3 дает более прочные соединения, чем с SiO_2 .

Группой китайских ученых [35] методом дифракции рентгеновских лучей были исследованы системы $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ и MoO_3/MgO , приготовленные смешением кристаллического MoO_3 с одним из соответствующих носителей с последующим прокаливанием смесей при различных температурах,. Результаты показывают, что MoO_3 диспергируется на поверхности оксида титана в виде плотно упакованного монослоя; причем экспериментально найденное значение максимума диспергирования MoO_3 на поверхности оксида титана (пределное значение содержания оксида молибдена (VI), присутствующего в виде монослоя) составляет 0,12 г $\text{MoO}_3/100 \text{ m}^2$ (т.е. $4,9 \times 10^{13}$ атомов Mo/m^2), что согласуется со значением, рассчитанным из модели плотно упакованного

монослоя. На поверхности оксида кремния MoO_3 также диспергируется в виде монослоя, который, однако, не является плотно упакованным: значение максимума диспергирования MoO_3 на нем составляет 0,032 г $\text{MoO}_3/100 \text{ m}^2$ (т.е. $1,4 \times 10^{13}$ атомов Mo/m^2), что соответствует степени покрытия поверхности оксида алюминия $\theta = 0,27$. В случае системы MoO_3/MgO , вместо монослойного диспергирования оксида молибдена (VI) при 290°C происходит твердофазная реакция между MoO_3 и MgO с образованием MgMoO_4 . Полученные результаты, а также аналогичные данные по ранее изученной системе $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [36], достаточно хорошо объясняются с учетом кислотно-основных свойств, природы химических связей и особенностей структуры исследуемых носителей. Так, MgO – оксид, обладающий ионной связью и довольно сильной основностью, – реагирует с MoO_3 , образуя объемное соединение MgMoO_4 . Однако такое взаимодействие невозможно в случае SiO_2 – оксида, обладающего ковалентными связями и неметаллическими свойствами. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 занимают здесь промежуточное положение, вследствие чего MoO_3 может диспергироваться на их поверхности в виде монослоя [35].

Японские исследователи [23] применили метод бензальдегид-аммиачного титрования для характеристики оксида молибдена (VI), нанесенного на различные носители ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) путем пропитки минеральных подложек растворами гептамолибдата аммония. Указанный метод позволяет провести эффективную оценку морфологии нанесенного оксида молибдена (VI), а получаемые при этом результаты согласуются с данными спектроскопических и электронномикроскопических исследований. Монослой оксида молибдена (VI) (с $\sim 80\%$ -ой степенью покрытия), содержащий тетраэдрически или октаэдрически координированные ионы металла, образовывался на поверхности носителя при концентрации атомов $\text{Mo} < 7 \text{ nm}^{-2}$ независимо от типа подложки. При последующем увеличении содержания молибдена агрегирование MoO_3 в виде молибдатных структур (с образованием полислоя) далее больше не наблюдалось: оксид молибдена (VI) концентрировался в макропорах носителя. Такое поведение резко отличается от поведения, наблюдаемого в случае нанесенного V_2O_5 , где образование полислоя напрямую зависит от электроотрицательности используемой подложки [23].

Две серии нанесенных оксидномолибденовых катализаторов с субмонослойным уровнем содержания MoO_3 (т.е. с концентрацией молибдена меньше, чем требуется для монослойного покрытия) на поверхности TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и С были приготовлены методами “мокрой” пропитки и равновесной адсорбции Касересом и сотр. [32]. Изучение их окисленного состояния с помощью ряда методов (рентгеновская дифракция, РФЭС, ЭПР, хемосорбция O_2 и восстановление

водородом) показало, 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 и неоднородно распределена на поверхностях SiO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и C (где было зафиксировано присутствие объемных кристаллитов MoO_3) [32].

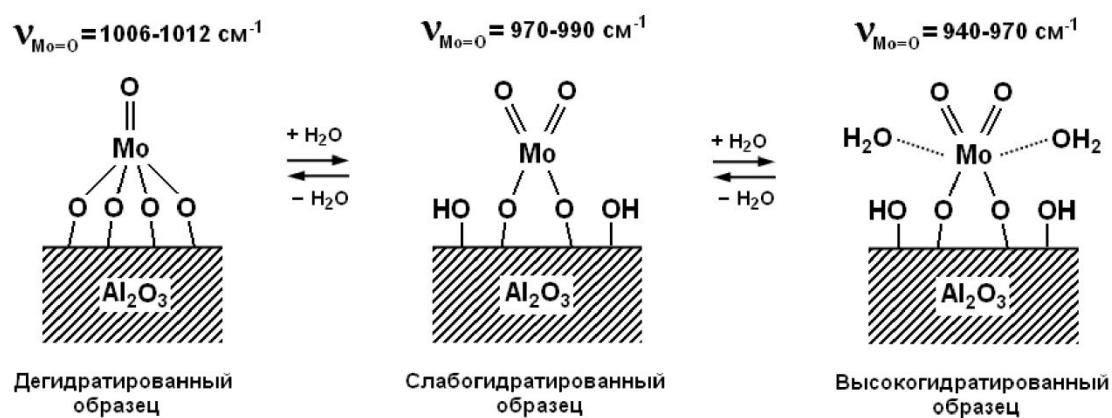
Лейнером и сотр. [33] методами РФЭС, КР- и ИК-спектроскопии изучен состав поверхности нанесенных оксидномолибденовых катализаторов, полученных пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 и SiO_2 растворами $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ при $\text{pH} = 6$ (содержание MoO_3 в катализаторах варьировалось в пределах 4,8–15,2 вес.%). Показано, что первичное взаимодействие наносимой фазы 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 монослоиные катализаторы с высокой устойчивостью к восстановлению,

что свидетельствует о сильном взаимодействии с носителем [33].

Структура поверхностных соединений молибдена на различных носителях

С помощью методов РФА, ИК-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях исследована структура $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -катализаторов, приготовленных «мокрой» пропиткой непрокаленных алюмоシリкатных носителей с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (последние были получены осаждением из смешанных водных растворов нитрата алюминия и силиката натрия аммиаком) [11]. Показано, что природа молибденкислородных соединений, образующихся на поверхности алюмоシリкатов, зависит от состава аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и определяется неоднородностью $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -носителя, а также прочной фиксацией оксида молибдена (VI) на отдельных алюмооксидных участках в составе алюмоシリкатного носителя. Молибден связывается преимущественно в виде полимолибдатов в случае

Низкоконцентрированные алюмомолибденовые катализаторы



Высококонцентрированные алюмомолибденовые катализаторы

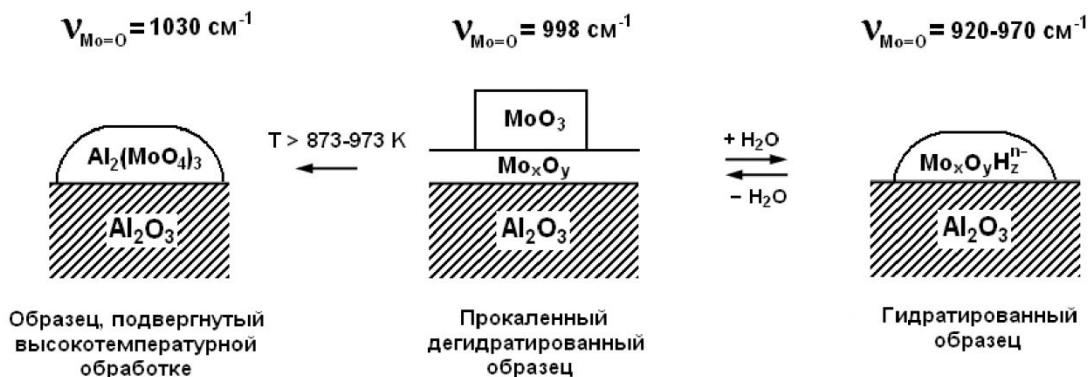


Рис. 1. Молибденкислородные структуры на поверхности окисленной системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [14].

образцов, обогащенных Al_2O_3 , и в виде гетерополимолибдатов или $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ – в случае образцов, обогащенных SiO_2 . Образование гетерополимолибдатов или $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ обусловлено термической нестабильностью аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [11].

Структура оксидномолибденовых катализаторов, нанесенных на MgO (1-26,7 вес.% MoO_3), подробно рассмотрена в работах [12,13]. В образцах, прокаленных при 600°C , при низких содержаниях молибдена (< 3,3 вес.% MoO_3) на поверхности MgO присутствуют сильно искаженные оксомолибденовые структуры с октаэдрически координированным Mo(VI); при умеренных содержаниях молибдена (6,7-13,3 вес.% MoO_3) были идентифицированы полимолибдатные структуры с октаэдрически координированным Mo(VI); при содержаниях молибдена > 20 вес.% MoO_3 преобладающей структурой является кристаллический молибдат магния (MgMoO_4). При гидратации магниймолибденовых образцов при комнатной температуре как изолированные октаэдрические соединения Mo(VI), так и полимолибдаты превращаются в тетраэдрически координированные структуры. С увеличением температуры прокаливания образца состава 10% MoO_3/MgO координация ионов Mo(VI) в поверхностных структурах изменяется от тетраэдрической до октаэдрической ($\sim 400^\circ\text{C}$), а при температурах выше 450°C образуются полимолибдаты, стабильные до $T \sim 700^\circ\text{C}$ [12].

Методы рентгеновской дифракции, хемосорбции кислорода и лазерной Раман-спектроскопии были использованы в работе [14] для изучения структуры оксида молибдена (VI), нанесенного на оксиды алюминия и титана. Все три метода дали

согласующиеся результаты по дисперсии оксида молибдена (VI) на этих подложках. Показано [14], что взаимодействие нанесенного оксида с исследованными носителями имело в основном кислотно-основную природу, а структура дисперсной фазы на обеих подложках была практически одинаковой.

В отсутствие воды, она была образована мономерными соединениями $\text{O}=\text{MoO}_4$ с одной двойной связью, четырьмя Mo-O-связями с поверхностью носителя и, по-видимому, одной длинной связью $\text{O}\cdots\text{Mo}$, противоположной двойной связи.

Таким образом, структура мономерных соединений Mo(VI) на поверхности дегидратированных $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -образцов существенно отличается от аналогичной структуры в дегидратированных $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторах, где она представляет собой тетраэдрический диоксокомплекс с двумя двойными Mo=O-связями и двумя мостиковыми Mo-O-связями с носителем [40]. При введении в АМ-систему водяного пара эти соединения превращаются в диоксокомплексы с двумя двойными Mo=O-связями и двумя Mo-O-связями с поверхностью носителя (как и в случае дегидратированного SiO_2). Высокая степень гидратации поверхности АМ-образцов способствует тому, что координационная сфера диоксокомплекса Mo (VI) дополняется еще двумя молекулами воды [14].

При высоких содержаниях MoO_3 в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, прокаленных при умеренных (~ 773 К) температурах, превалирующая молибденкислородная структура представляет собой слой кристаллического MoO_3 на поверхности диспергированного молибдата, которая в при-

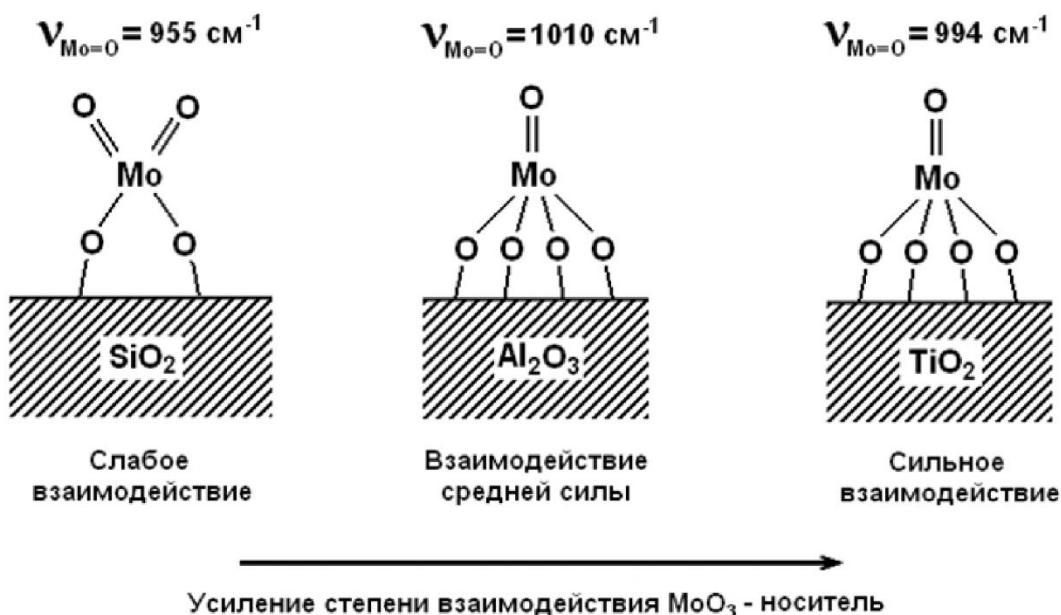


Рис. 2. Тетраэдрически координированные соединения молибдена (VI) на поверхности различных носителей [14].

существии воды переходит в смесь поверхностных изополимолибдатов (с октаэдрически координированными ионами Mo(VI)), а при увеличении температуры прокаливания – превращается в $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Наиболее типичные структуры, образующиеся на поверхности алюмомолибденовых катализаторов в зависимости от состава образцов, степени их гидратации и температуры прокаливания, представлены на рис. 1 [14]. Молибденокислородные структуры на поверхности низкоконцентрированных $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -катализаторов практически идентичны наблюдаемым в алюмомолибденовых системах. Но в случае высококонцентрированных $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -образцов на дегидратированной поверхности преобладают кристаллиты MoO_3 , которые в присутствии воды трансформируются в поверхностную полимолибдатную фазу [14]. К приближительно аналогичным выводам о структуре алюмомолибденовых и молибдентитановых катализаторов пришли ранее Янг и сотр. [41], которые провели сравнительное исследование серий $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -образцов методом лазерной Раман-спектроскопии.

Продолжается хорошая корреляция между степенью основности рассмотренных выше носителей (возрастающей в ряду $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$) и увеличением степени их взаимодействия с нанесенным MoO_3 (рис. 2). При низкой основности носителя (SiO_2) молибдатные структуры присоединяются к подложке с помощью двух Mo-O-связей, тогда как при высокой основности (Al_2O_3 и TiO_2) количество связей с носителем возрастает до четырех; причем с увеличением прочности этих связей понижается частота колебаний M=O (что наблюдается в случае TiO_2) [14].

КР-спектры нанесенных кристаллических и аморфных оксидных фаз WO_3 , MoO_3 и V_2O_5 на поверхностях TiO_2 и Al_2O_3 были изучены *in situ* в работе [15]. Наблюдаемые изменения КР-спектров кристаллических фаз при повышенных температурах обусловлены термическим расширением и исчезают при охлаждении образцов до комнатной температуры. При десорбции воды с поверхности образцов КР-полосы нанесенных аморфных оксидных соединений становятся резче и одновременно смешаются в высокочастотную область. Удаление слабо координированных молекул воды из нанесенных поверхностных оксидных соединений уменьшает степень беспорядка и оказывает влияние на симметричное валентное колебание Mo=O. Реадсорбция воды на поверхности оксида восстанавливает исходную спектральную картину. Смещение КР-полос колебаний Me-O в низкочастотную область с увеличением степени покрытия поверхности носителя нанесенным оксидом, по мнению авторов [15], связано именно с повышением степени гидратации нанесенных оксокомплексов. Изменения, происходящие в КР-спектрах нанесенных оксидных фаз с увеличением степени их гидратации, подтверждают ранее сделанные

выводы о том, что оксиды металлов присутствуют на минеральном носителе, главным образом, в виде высокодисперсных поверхностных оксокомплексов, связанных с поверхностью оксидной подложки (КР-спектры кристаллических фаз нанесенных оксидов не меняются при адсорбции молекул воды) [15].

Шимада и сотр. [16] использовали методы ДТСРСП и БТСРСП для выяснения влияния природы носителя на структуру нанесенных прокаленных оксидномолибденовых катализаторов. В качестве носителей применялись промышленные образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($170 \text{ м}^2/\text{г}$), SiO_2 ($266 \text{ м}^2/\text{г}$), MgO ($51 \text{ м}^2/\text{г}$) и синтезированный в лаборатории TiO_2 ($66 \text{ м}^2/\text{г}$). Были изучены две серии нанесенных катализаторов, содержащих соответственно 2 и 10 вес.% Mo, которые готовились «мокрой» пропиткой с последующими сушкой и прокаливанием импрегнатов (500°C). Полученные авторами [16] результаты в целом согласуются с данными, полученными ранее с помощью лазерной КР-спектроскопии другим исследователями на аналогичных образцах, а именно: а) на MgO образуются преимущественно тетраэдрические молибдатные структуры; б) на SiO_2 формируется структура типа MoO_3 ; 3) на TiO_2 и Al_2O_3 образуются полимолибдатные структуры с октаэдрически координированным молибденом. Согласно результатам Шимады и др. [16], октаэдрические полимолибдатные структуры образовывались на TiO_2 даже при самых низких содержаниях Mo (2 вес.%), что несколько расходится с литературными данными, полученными методом КР-спектроскопии Нг и Гулари [17], которые сделали вывод, что в последнем случае значительная доля тетраэдрического молибдата присутствует вместе с октаэдрическим полимолибдатом. Однако, как было показано ранее Шрадером и Ченгом [18], количественное определение доли тетраэдрических и октаэдрических молибденсодержащих структур только на основании полосы поглощения Mo-O далеко не всегда дает однозначные результаты.

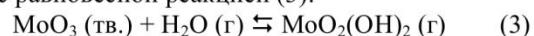
Методом Раман-спектроскопии Кимом и сотр. [19] исследованы две серии оксидномолибденовых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 и MgO , в высушенном ($373 \text{ K}, 12 \text{ ч}$) и прокаленном ($773 \text{ K}, 12 \text{ ч}$) состояниях. Образцы готовились методом равновесной адсорбции при различных значениях pH пропитывающего раствора. Найдено, что количество MoO_3 , на оксидном носителе, сильно зависит от pH пропитывающего раствора и увеличивается с понижением pH. Данные КР-спектроскопии показывают, что соединения молибдена на поверхности носителей при комнатной температуре гидратированы как в высушенных, так и в прокаленных образцах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что pH пропитывающего раствора не влияет на структуру поверхностных соединений молибдена, поскольку их структура определяется остаточным

значением pH поверхности образцов в точке нулевого заряда (TH3). Остаточное значение pH поверхности в TH3 определяется удельной поверхностью носителя и степенью покрытия его поверхности оксидом молибдена (VI). Оксидный носитель с низким значением pH в TH3 (например, SiO_2) способствует формированию на своей поверхности полимолибдатных структур, таких как $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и/или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Амфотерные оксиды (TiO_2 и ZrO_2) при низких содержаниях молибдена способствуют формированию структур преимущественно типа $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; при этом, с ростом концентрации молибдена на их поверхности возрастает доля структур типа $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Al_2O_3 -носитель, имеющий несколько более высокое значение pH в TH3, содержит как MoO_4^{2-} , так и $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ -ионы при низких концентрациях молибдена, и $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и/или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ -ионы – при высоких. Оксидный носитель с высоким значением pH в TH3 (MgO) способствует формированию изолированных структур типа MoO_4^{2-} , независимо от содержания молибдена. Кроме того, структура поверхностных соединений в непрокаленных образцах зависит не только от значений pH в TH3, но также и от количества катионов NH_4^+ , которые координируются с поверхностными соединениями молибдена для компенсации остаточного заряда; так, при высоких концентрациях ионов NH_4^+ (область высоких значений pH) ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ образуют соединение $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании ионы NH_4^+ удаляются, а поверхностные соединения молибдена регидратируются при комнатной температуре, поглощая влагу из воздуха. Поэтому и в прокаленных образцах, выдержаных на воздухе при комнатной температуре, структура поверхностных соединений молибдена зависит от остаточных значений pH в TH3 [19].

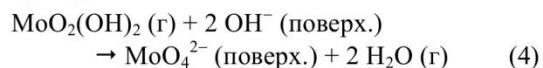
Диспергирование MoO_3 при твердофазном «смачивании» поверхностей различных носителей

Сравнительное исследование характера покрытия оксидом молибдена (VI) поверхностей ряда носителей, таких как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (анатаз) и SiO_2 , в процессе твердофазного «смачивания» проведено в работе Лейрера и сотр.[20] с помощью методов лазерной КР-спектроскопии и спектроскопии ионного рассеяния. Показано, что MoO_3 покрывает поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 при 720 К и имеет тенденцию образовывать «монослой» на этих носителях, в то время как такое явление не наблюдается на SiO_2 . Покрытие происходит как в отсутствие, так и в присутствии водяного пара, тогда как химическое превращение MoO_3 в поверхностный полимолибдат наблюдается только в присутствии водяного пара, и скорость этого превращения сильно зависит от парциального давления H_2O . Ранее [21] было показано, что в результате воздействия воды MoO_3 переходит в парообразное состояние в виде летучего соедине-

ния $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, которое образуется в соответствии с равновесной реакцией (3):



Можно предположить, что образующийся $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ затем будет реагировать с поверхностными гидроксильными группами носителя по уравнению:



Такая схема позволяет легко объяснить преимущественное формирование мономерных тетраэдрических структур типа MoO_4^{2-} на начальных стадиях диспергирования, которые при более высоких поверхностных концентрациях молибдена подвергаются конденсации с образованием связей Mo-O-Mo и появлением двухмерных поверхностных молибденкислородных полиганионов [21]. Процесс покрытия авторы [20] рассматривают как твердофазное «смачивание», механизм которого на микроскопическом уровне остается неизвестным. Можно предположить, что значительному разрушению активных оксидов способствует образование на границе раздела фаз различных кристаллографических структур, ответственных за механизм покрытия, но, с другой стороны, имеются серьезные доказательства того, что истинными интермедиатами в химическом превращении нанесенных оксидов в поверхностные полиганионы, – превращении, происходящем в присутствии водяного пара, – являются оксигидроксиды [20]. Объяснение явления диспергирования в результате смачивания одного твердого тела другим под действием сил поверхностного трения представляется менее вероятным [21].

Сравнительное исследование процессов синтеза алюмомолибденовых и титанмолибденовых катализаторов методами пропитки соответствующих носителей растворами гептамолибдата аммония и твердофазного «смачивания» оксидом молибдена (VI) было выполнено Марграфом и др. [22]. Авторы [22] отмечают, что в ходе приготовления катализаторов методом пропитки из раствора для обеспечения монослоевой адсорбции активной фазы критическим является выбор подходящего pH раствора относительно значений изоэлектрических точек носителей. Диспергирование MoO_3 на поверхности Al_2O_3 и TiO_2 , а также «смачивание» им оксидного носителя, происходят независимо от содержания H_2O в газовой атмосфере. Свободная энталпия ΔG_s для процесса диспергирования определяется уравнением:

$$\Delta G_s = \gamma_{SA} + \gamma_A - \gamma_S , \quad (5)$$

где γ_A и γ_S – поверхностные энергии активного оксида и оксидного носителя, соответственно в равновесии с газовой фазой, а γ_{SA} – энергия границы раздела между двумя оксидами. Для того, чтобы происходило диспергирование, должно выполняться условие:

$$(\gamma_{SA} + \gamma_A) < \gamma_S . \quad (6)$$

Для MoO_3 значение γ_A , равное $\sim 7 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,

значительно меньше, чем значения γ_s исследованных авторами [22] оксидных носителей (Al_2O_3 : $\sim 9 \times 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ и TiO_2 : $\sim 4 \times 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). К сожалению, значения γ_{sa} не всегда доступны, но результаты, полученные авторами [22] указывают на то, что условие (6) выполняется. Следует подчеркнуть, что значения γ_a и γ_s должны зависеть от состава газовой атмосферы. Присутствие водяного пара, который будет влиять на степень поверхностного гидроксилирования носителя, может, таким образом, оказывать заметное влияние на ΔG_s . Присутствие водяного пара определяет химию поверхностных процессов при диспергировании MoO_3 ; при этом промежуточные соединения типа $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ могут принимать участие при образовании поверхностного полимолибдата. Эти же процессы могут также иметь место при формировании активной фазы (на стадии прокаливания образцов) и в катализаторах, приготовленных методом пропитки [22].

Влияние природы носителя на восстанавливаемость и кислотно-основные свойства нанесенных оксидномолибденовых катализаторов

В предыдущем обзоре [3] было показано, что оксид молибдена (VI), присутствующий в виде мономолекулярного слоя на поверхности носителя, восстанавливается гораздо труднее, чем MoO_3 без подложки. При этом степень взаимодействия оксида молибдена (VI) с различными по природе носителями отражается на восстанавливаемости нанесенных оксидномолибденовых образцов: способность к более глубокому восстановлению соединений Mo(VI) в случае $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторов (по сравнению с $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$) свидетельствует о слабом взаимодействии между MoO_3 и SiO_2 [24]. С другой стороны, сильное взаимодействие MoO_3 с носителем способствует стабилизации ионов Mo в более высоких состояниях окисления [6].

По данным [32], восстанавливаемость субмикронных оксидномолибденовых катализаторов, полученных методом “мокрой” пропитки, уменьшается в ряду $\text{C} > \text{TiO}_2 \gg \text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$; в случае образцов, приготовленных методом равновесной адсорбции, порядок восстанавливаемости практически аналогичен, за исключением того, что TiO_2 и C меняются местами [32]. Установлено, что восстанавливаемость катализаторов определяется как степенью дисперсии Mo, так и силой взаимодействия оксида молибдена с носителем, которое, например, для TiO_2 и C было слабее, чем в случае Al_2O_3 . Сочетание высокой дисперсии Mo и слабого взаимодействия Mo-носитель способствует, как правило, высокой восстанавливаемости катализаторов [32].

Обнаружена четкая связь между кинетикой восстановления нанесенных оксидномолибденовых систем и степенью дисперсности нанесенной

фазы [34]. При этом исследование восстанавливаемости оксида молибдена (VI), нанесенного на SiO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в изотермическом и температурно-программированном режимах показало [34], что на носителях, содержащих больше оксида алюминия, оксид молибдена находится в более диспергированном состоянии, и он легче восстанавливается на $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, чем на SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе [25] методом низкотемпературной адсорбции CO проведено исследование окисленных и восстановленных оксидномолибденовых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и ZrO_2 и полученных методом «сухой» пропитки (сушка -293 K, 15 ч, прокаливание – 773 K, 2 ч). По значениям частот CO, адсорбированного на ионах молибдена ($v_{\text{Mo-C-O}}$), определялось их состояние окисления.

Показано, что в окисленных $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах в результате сильного взаимодействия MoO_3 с носителем происходит монослойное диспергирование оксида молибдена (VI), покрывающего поверхность Al_2O_3 практически неограниченно; причем координационно ненасыщенные центры Mo на поверхности этих образцов отсутствуют. Восстановление водородом этих образцов происходит при довольно жестких условиях (≥ 773 K), а Mo (IV) – наименее из детектируемых состояний окисления молибдена в восстановленных образцах. На TiO_2 и CeO_2 покрытие поверхности оксидом молибдена (VI) является в заметной степени ограниченным; на поверхности окисленных $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ -образцов зафиксированы координационно ненасыщенные ионы Mo(V) и Mo(IV), соответственно, которые хемосорбируют CO. В отличие от Al_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 способствуют восстановлению нанесенного оксида молибдена (VI) до степеней окисления $\leq 4+$; это, вероятно, связано с дефицитом кислорода в данных материалах. На ZrO_2 образования монослоя не было зафиксировано; парамолибдат-ионы слабо адсорбируются на ZrO_2 в процессе пропитки носителя, и после прокаливания это, как и в случае SiO_2 , приводит к образованию объемной фазы MoO_3 . Однако, восстановление $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ -катализаторов протекает значительно труднее, чем $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -образцов, что, возможно, объясняется тем, что восстановительная среда способствует усилиению взаимодействий соединений молибдена с оксидноциркониевым носителем [25].

Франсен и др. [28,29] показали, что монослой MoO_3 на поверхности Al_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 не разрушается при восстановлении (хотя и наблюдается некоторое его сжатие), но такое разрушение происходит на поверхности ZrO_2 и SiO_2 , где поведение нанесенного оксида молибдена (VI) напоминает поведение объемного кристаллического MoO_3 .

По данным [7], глубина восстановления нанесенного молибденсодержащего образца на основе

γ -оксида алюминия, независимо условий приготовления, составляет 10%. Восстановление молибдена в системах $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{глинистый материал}$ протекает значительно глубже, причем прокаливание в случае образца $\text{MoO}_3/\text{глинистый материал}$ приводит к повышению, а в случае $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ – к понижению глубины восстановления. Последнее обусловлено, очевидно, растворением части молибдена в объеме титансодержащего носителя (по данным рентгенографии, в $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -образцах происходит некоторое изменение интенсивности и смещении рефлексов TiO_2 , связанное с увеличением параметров кристаллической решетки диоксида титана, что свидетельствует об образовании твердых растворов MoO_3 в TiO_2) [7].

Наиболее сильное изменение глубины восстановления молибдена после прокаливания наблюдается для «щелочных» образцов (приготовленных при $\text{pH} = 10$). Очевидно, более высокая дисперсность молибдена в высушенных образцах благоприятствует как образованию твердых растворов $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, так и протеканию процесса взаимодействия его с поверхностью глинистого материала. Высокий уровень восстановления молибдена в системах $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{глинистый материал}$, по сравнению с $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, может быть обусловлен промотирующим влиянием металлов переменной валентности, содержащихся в носителе. Не исключено также, что окислительная способность молибдена в значительной степени определяется кислотно-основными свойствами носителя. Авторы [7] полагают, что с повышением кислотности носителя происходит ослабление связи Mo=O и усиление восстановляемости молибденсодержащих образцов.

Образование трудно восстанавливаемого молибдена связано, очевидно, с процессом обменной адсорбции, роль которой на основных носителях более существенна. Окислительное прокаливание в той или иной степени устраняет влияние кислотности раствора парамолибдата аммония на физико-химические и каталитические свойства катализаторов. Этот вид обработки увеличивает долю Mo_{II} и, в зависимости от носителя, может изменять его восстановляемость [7].

В работе [26] методом ИК-спектроскопии и гравиметрическими измерениями адсорбции пиридина проведено сопоставление характеристик кислотности носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и нанесенных на них Мо-катализаторов в окисленном и восстановленном состояниях.

Показано, что в ходе генезиса катализаторов молибденокислородные полианионы покрывают преимущественно сильные льюисовские кислотные центры оксида алюминия. Связанный с поверхностью MoO_3 , имеющий более высокую электроотрицательность, чем оксид алюминия, генерирует новые бренстедовские кислотные центры. В результате общая кислотность окисленного ка-

тилизатора становится меньше, чем кислотность носителя. При восстановлении алюмомолибденовых катализаторов на молибденоксидных кластерах образуются анионные вакансы, при этом поверхность оксида алюминия становится частично непокрытой. Льюисовские кислотные центры образуются в обоих процессах (на поверхностных соединениях молибдена и на непокрытой поверхности Al_2O_3). С ростом степени восстановления бренстедовская кислотность исчезает после небольшого начального роста. Общая кислотность возрастает, если катализатор восстанавливается до значения \square/Mo около 0,5 [26].

Нанесение оксида молибдена на оксид кремния генерирует сильные льюисовские кислотные центры. Электроотрицательность у SiO_2 выше, чем у MoO_3 , поэтому их взаимодействие повышает кислотность оксида молибдена. При восстановлении молибденосиликатной системы ее кислотность снижается. Это уменьшение может быть связано как с падением электроотрицательности нанесенных ионов молибдена, так и ростом размеров кристаллитов молибденоксидной фазы. Параллельно с этими процессами, менее кислая поверхность SiO_2 становится непокрытой [26].

Окисленные $\text{Mo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы обладают большей кислотностью, чем чистый носитель. Этим они напоминают Mo/SiO_2 . Единственная разница – более концентрированный (по молибдену) образец ($\text{Mo}/20,5$ вес.% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, который больше напоминает $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Такое поведение может быть объяснено более интенсивным взаимодействием оксида молибдена с фазой оксида алюминия, присутствующей в данном носителе [26]. Причем введение оксида молибдена (VI) генерирует новые бренстедовские центры на поверхности обогащенных Al_2O_3 алюмосиликатных носителей; с другой стороны, в $\text{MoO}_3\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -катализаторах с умеренным или низким содержанием Al_2O_3 никаких изменений в бренстедовской кислотности, индуцируемой MoO_3 , найдено не было [27].

При восстановлении оксида молибдена (VI) на поверхности $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, по мнению авторов [26], образуются агрегаты его восстановленной фазы, меньшие по размеру, чем в случае SiO_2 ; причем кислотная поверхность алюмосиликата становится непокрытой. Поэтому кислотность образцов здесь возрастает при восстановлении. Образцы на основе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низким содержанием молибдена при этом показывают поведение, отличное от остальных: при восстановлении данных катализаторов в ходе водородной обработки образуются поверхности, обладающие слабой кислотностью или вообще не обладающие кислотными свойствами [26].

Таким образом, природа носителя оказывает большое влияние на структуру и свойства нанесенных оксидномолибденовых катализаторов. В частности, помимо состава катализаторов, ключе-

выми параметрами, определяющими структуру, дисперсность и восстановляемость оксидномолибденовых композиций, нанесенных на различ-

ные минеральные подложки, являются кислотно-основные характеристики носителя и степень его взаимодействия с молибденовым компонентом.

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. 2007. № 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 поверхностных соединений молибдена в окисленных алюмомолибденовых катализаторах // 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 поверхностных соединений в восстановленных алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. КузГТУ. 2007. № . С.1.90-97.
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. *Van Veen J.A.R., Hendriks P.A.J.M.* The Adsorption of Heptamolybdate Ions on Oxidic Surfaces // Polyhedron. 1986. V. 5. N 1/2. P. 75-78.
6. *Zaki M.I., Ismail H.M., Fahim R.B.* Surface Microtexture Investigation of Calcined θ -Al₂O₃-Supported Molybdena Catalyst // Surface and Interface Anal. 1986. V. 8. N 5. P. 185-194.
7. *Курец И.З., Лурье М.А., Кузнецов В.Б.* Зависимость свойств молибденодержащих катализаторов гидроочистки от природы носителя и условий нанесения молибдена // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 422-430.
8. *Sarrasin P., Kasztelan S., Payen E., Bonelle J.P., Grimalt J.* Interaction of Oxomolybdenum Species with γ_c -Al₂O₃ and γ_c -Al₂O₃ Modified by Silicon. 2. The MoO₃/ γ_c -Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂/ γ_c -Al₂O₃ Systems // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 22. P. 5954-5961.
9. *López Cordero R., Gil Lambias F.J., López Agudo A.* Temperature-Programmed Reduction and Zeta Potential Studies of the Structure of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ Catalysts // Appl. Catal. 1991. V. 74. N 1. P. 125-136.
10. *Del Arco M., Sanfelipe M.F.M., Rives V., Malet P., Ulibarri M.A.* Reactivity of Molybdena with Silica and Alumina // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. N 11. P. 2960-2966.
11. *Henker M., Wendlandt K.-P., Valyon J., Bornmann P.* Structure of MoO₃/Al₂O₃-SiO₂ Catalysts // Appl. Catal. 1991. V. 69. N 2. P. 205-220.
12. *Chang S.-C., Leugers M.A., Bare S.R.* Surface Chemistry of Magnesium Oxide-Supported Molybdenum Oxide: An *In Situ* Raman Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 25. P. 10358-10365.
13. *Bare S.R., Mitchell G.E., Maj J.J., Vrieland G.E., Gland J.L.* Local Site Symmetry of Dispersed Molybdenum Oxide Catalysts: XANES of the Mo L_{2,3}-Edges // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 22. P. 6048-6053.
14. *Desikan A.N., Huang L., Oyama S.T.* Structure and Dispersion of Molybdenum Oxide Supported on Alumina and Titania // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. N 22. P. 3357-3365.
15. *Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Wang L., Hall W.K.* *In Situ* Laser Raman Spectroscopy of Supported Metal Oxides // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 24. P. 5831-5835.
16. *Shimada H., Matsubayashi N., Sato T., Yoshimura Y., Nishijima A.* XAFS Study of Molybdenum Oxide Catalysts on Various Supports // J. Catal. 1992. V. 138. N 2. P. 746-749.
17. *Ng K.Y.S., Gulari E.* Molybdena on Titania. I. Preparation and Characterization by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy // J. Catal. 1985. V. 92. N 2. P. 340-354.
18. *Schrader G.L., Cheng C.P.* Laser Raman Spectroscopy of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts. Characterization Using Pyridine Adsorption // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 19. P. 3675-3681.
19. *Kim D.S., Segawa K., Soeya T., Wachs I.E.* Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts under Ambient Conditions // J. Catal. 1992. V. 136. N 2. P. 539-553.
20. *Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knözinger H.* Solid-Solid Wetting and Formation of Monolayers in Supported Oxide Systems // Surf. Sci. 1988. V. 201. P. 603-623.

21. Leyrer J., Zaki I., Knözinger H. Solid/Solid Interactions. Monolayer Formation in $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Physical Mixtures // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. N 20. P. 4775-4780.
22. Margraf R., Leyrer J., Taglauer E., Knözinger H. Supported Oxide Catalysts. Preparation and Physical Characterization // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 35. NN 1-2. P. 261-269.
23. Matsuoka Y., Niwa M., Murakami Y. Morphology of Molybdena Supported on Various Oxides and Its Activity for Methanol Oxidation // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. N 4. P. 1477-1482.
24. Fransen T., Van Berge P.C., Mars P. Reduced Molybdenum Oxide Catalysts with High Surface Areas. Preparation and Activities // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1976. V. 5 N 4. P. 445-452.
25. Zaki M.I., Vielhaber B., Knözinger H. Low-Temperature CO Adsorption and State of Molybdena Supported on Alumina, Titania, Ceria and Zirconia. An Infrared Spectroscopic Investigation // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. N 14. P. 3176-3183.
26. Valyon J., Henker M., Wendlandt K.-P. Acidity of SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Supports and Supported Molybdena Catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. N 2. P. 273-279.
27. Henker M., Wendlandt K.-P., Valyon J., Bornmann P. Structure of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Catalysts // *Appl. Catal.* 1991. V. 69. N 2. P. 205-220.
28. Fransen T., van Berge P.C., Mars P. Preparation, Characterization and Stability of Molybdenum Oxide Catalysts of the Monolayer Type. – In: Preparation of Catalysts (B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1976. p. 405-420.
29. Fransen T., Van der Meer O., Mars P. Investigation of the Surface Structure and Activity of Molybdenum Oxide-Containing Catalysts. An Infrared Study of the Surface Structure of Molybdena-Alumina Catalysts // *J. Catal.* 1976. V. 42. N 1. P. 79-86.
30. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир. 1973. – 183 с.
31. Reddy B.M., Subrahmanyam V.S., Sunandana C.S. Low Temperature Oxygen Chemisorption and ESR Characterization of $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ Catalysts // *Rec. Adv. Catal. and Catal. React. Eng.* – Hyderabad (India), e.a. 1986. P. 375-380.
32. Cáceres C.V., Fierro J.L.G., Lázaro J., López Agudo A., Soria J. Effect of Support on the Surface Characteristics of Supported Molybdena Catalysts // *J. Catal.* 1990. V. 122. N 1. P. 113-125.
33. Leyrer J., Vielhaber B., Zaki M.I., Shuxian Z., Weitkamp J., Knözinger H. Structure and Surface Properties of Supported Oxides // *Mater. Chem. and Phys.* 1985. V. 13. N 3-4. P. 301-314.
34. Valyon J., Henker M., Wendlandt K.-P. Dispersion and Reducibility of the Molybdenum Oxide Phase in SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Supported Molybdena Catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. N 2. P. 265-272.
35. Liu Y., Xie Y., Tang Y. Studies of the Interaction between MoO_3 and Various Carriers and Determination of the Monolayer Dispersion Capacities of MoO_3 // *Cuihua xuebao* (Chin. J. Catal.). 1985. V. 6. N 2. P. 101-107.
36. Liu Y., Xie Y., Li C., Zou Z., Tang Y. Monolayer Dispersion of MoO_3 on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from Different Sources // *Cuihua xuebao* (Chin. J. Catal.). 1984. V. 5. N 3. P. 234-246.
37. Reddy B.M., Subrahmanyam V.S. Characterization of Titania and Zirconia Supported Molybdenum Oxide Catalysts by Low Temperature Oxygen Chemisorption // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. N 2. P. 429-433.
38. Reddy B.M., Chary K.V.R., Rama Rao B., Subrahmanyam V.S., Sunandana C.S., Nag N.K. ESR, Oxygen Chemisorption and Activity Studies on $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ Catalysts // *Polyhedron*. 1986. V. 5. N 1/2. P. 191-194.
39. Nag N.K. Characterization of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts by Low-Temperature Oxygen Chemisorption // *J. Catal.* 1985. V. 92. N 2. P. 432-437.
40. Desikan A.N., Huang L., Oyama S.T. Oxygen Chemisorption and Laser Raman Spectroscopy of Unsupported and Silica-Supported Molybdenum Oxide // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. N 24. P. 10050-10056.
41. Yang X., Cui J., Li D. Laser Raman Spectroscopic Study of Mo/TiO_2 (Anatase) Catalyst // *Cuihua xuebao* (Chin. J. Catal.). 1984. V. 5. N 3. P. 240-246.

□ 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