

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

2. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Настоящее сообщение является продолжением обзора [1], посвященного структуре и свойствам алюромомолибденовых (АМ) катализаторов дегидрирования углеводородов. Во второй его части рассматриваются структура поверхностных соединений молибдена (VI) в окисленных АМ-образцах и модели структуры поверхности окисленных АМ-катализаторов.

Структура поверхностных соединений молибдена в окисленных алюромомолибденовых катализаторах

Структура поверхностных соединений молибдена в окисленных АМ-катализаторах, прокаленных при 500–600°C, достаточно подробно рассмотрена в работах [2–9]. Основные выводы, к которым пришли авторы этих исследований, можно обобщить следующим образом. При малых содержаниях MoO_3 ($\leq 4\text{--}7$ масс.%) на поверхности АМ-катализаторов преобладают изолированные тетраэдрически координированные ионы MoO_4^{2-} , что указывает на высокодисперсное состояние молибдена в этих образцах. При умеренных содержаниях MoO_3 (до 10–15 масс.%) преобладают поверхностные соединения, в которых ионы Mo^{6+} соединяются друг с другом с помощью мостиковых атомов кислорода с образованием полимолибдатных структур, в которых ионы молибдена находятся преимущественно в октаэдрической координации. При высоких концентрациях MoO_3 (≥ 20 масс.%) вновь возрастает доля тетраэдрически координированного Mo (VI) вследствие образования объемной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; одновременно с этим при относительно низких температурах прокаливания ($\leq 500^\circ\text{C}$) образуется также объемная фаза MoO_3 . Схематически распределение различных форм Mo(VI) в зависимости от концентрации MoO_3 в алюромомолибденовых катализаторах представлено на рис. 1. Октаэдрически координированные ионы Mo(VI) в образцах с умеренным и высоким содержанием MoO_3 могут входить

не только в состав поверхностных полимолибдатных структур, но также внедряться в решетку алюмооксидного носителя, занимая октаэдрические ваканси; однако, доля таких октаэдрических ионов Mo (VI) в АМ-катализаторах незначительна. Иными словами, октаэдрический Mo (VI) преобладает на поверхности носителя, а не внутри его решетки.

Несколько контрастируют с вышеприведенной точкой зрения более поздние результаты исследований структуры молибденовой фазы в $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, полученные с помощью УФ-Раман-спектроскопии [10] и анализа области валентных полос РФЭ-спектров АМ-катализаторов [11]. Так, сравнение параметров валентных полос РФЭ-спектров со спектрами эталонных соединений (молибдат натрия, гептамолибдат аммония), в которых Mo присутствует соответственно в тетраэдрической и октаэдрической координациях, показало, что АМ-катализаторы (5 вес.% MoO_3), приготовленные методами «сухой» пропитки и равновесной адсорбции (при $\text{pH} = 2$), содержат преимущественно октаэдрический Mo [11]. Мойе и сотр. [10] показали, что УФ-Раман-спектроскопия позволяет охарактеризовать модельные системы $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ и $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с



Рис. 1. Распределение различных форм Mo (VI) в окисленных алюромомолибденовых катализаторах, прокаленных при 500 °C в течение 16 ч, в зависимости от содержания MoO_3 [8]

субмонослоистым уровнем содержания MoO_x , несмотря на то, что Si-подложка находится намного ниже, чем основная масса исследуемого носителя. Нанесение MoO_x на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ и SiO_2/Si приводит к образованию таких же соединений молибдена, как и в случае обычных объемных $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов. В частности, авторы [10] не наблюдали сигналов от изолированных тетраэдрических ионов MoO_4^{2-} даже в $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -образцах с низким содержанием молибдена (проявлялись только полимолибдатные структуры).

Показано также [12], что в процессе приготовления алюмомолибденовых катализаторов методом равновесной адсорбции, при pH пропитывающего раствора $\sim 4,5$, молибдат-ионы адсорбируются на двух типах поверхностных центров оксида алюминия, приводя к образованию слабо и прочно связанных поверхностных соединений; причем данные по количеству адсорбированных молибдат-ионов, а также результаты ДТСРСП отмытых и неотмытых водой $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов указывают на то, что как слабо, так иочно связанные молибдат-ионы имеют полимерную природу.

Между тем в работе [13] с помощью УФ-резонансной Раман-спектроскопии на поверхности АМ-образцов, приготовленных методом равн-

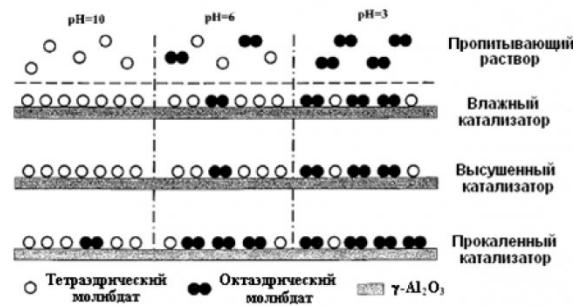


Рис. 2. Схематическая модель эволюции поверхностных форм молибдатов в процессе приготовления алюмомолибденовых катализаторов [13]

весной адсорбции из растворов гептамолибдата аммония (концентрация молибдата в растворе $-4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), были идентифицированы как тетраэдрические, так и октаэдрические формы Mo (VI). При этом авторами [13] была исследована эволюция поверхностных молибдатов в ходе синтеза катализатора при различных условиях приготовления, включая варырование pH пропиточного раствора ($\text{pH} = 3,0; 6,0$ и $10,0$) и температуры предварительной термообработки, и установлено, что координационные структура поверхностных молибдатов во влажных образцах (сразу же после стадии пропитки) зависит как от структуры молибдатов в пропиточном растворе, так и от свойств γ -оксида алюминия. Если пропиточный раствор имеет $\text{pH} = 10,0$, то на поверхности γ -оксида алюминия образуются только тетраэдриче-

ские молибдаты, тогда как при $\text{pH} = 3,0$ образуются как тетраэдрические, так и октаэдрические формы молибдатов, хотя в пропиточном растворе при $\text{pH} = 3,0$ молибдат присутствует только в октаэдрической форме. В процессе прокаливания алюмомолибденовых катализаторов, полученных пропиткой раствора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, часть поверхностных тетраэдрических молибдатов превращается в октаэдрические формы, даже если содержание молибдата в образце очень низкое. Однако такой процесс перехода в октаэдрические соединения крайне затруднен в случае, если катализатор готовился пропиткой раствором Na_2MoO_4 . Схематически выявленные авторами [13] структурные формы молибдатов изображены на рис. 2. Сделан вывод, что “поверхностное значение pH ” (т.е. значение pH участка поверхности носителя) является ключевым фактором, определяющим координационную структуру поверхностных молибдатов [13].

Спаносом и сотр. [14] изучена адсорбция соединений $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ из водных растворов молибдатов (в интервале значений pH от 3,0 до 8,5 и температур от 10 до 55°C) на поверхности чистого и легированного ионами Na^+ или Li^+ γ -оксидов алюминия. В зависимости от концентрации пропитывающих растворов наблюдалось изменение значений их pH , а анализ изотерм продемонстрировал, что следующие выводы, полученные при изучении адсорбции молибдат-ионов на чистом γ -оксиде алюминия при $T = 25^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 5$, справедливы также и для адсорбции этих ионов на чистом и легированном ионами Na^+ γ -оксидах алюминия при различных pH и температурах: 1) вклад выпавших в осадок соединений молибдена в общую величину адсорбции на γ -оксиде алюминия пре-небрежимо мал; 2) константа адсорбции для ионов MoO_4^{2-} больше констант адсорбции изополианионов Mo (VI); 3) адсорбированные ионы $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ локализованы на энергетически эквивалентных, но отличающихся друг от друга центрах внутренней плоскости Гельмгольца, образованной, в основном, протонированными поверхностными гидроксилами; 4) боковые взаимодействия, происходящие между адсорбированными ионами $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ приводят к образованию олигомеров $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-} \dots \text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$. Более того, было показано, что путем регулирования концентрации протонированных поверхностных гидроксильных групп можно наложить в ходе адсорбции большое количество Mo^{VI} на поверхность γ -оксида алюминия. Хотя легирование натрием кажется наиболее привлекательным методом максимизации степени адсорбции молибдат-ионов, можно предположить, что введение натрия будет способствовать образованию каталитически инертного молибдата натрия. Поэтому второй метод регулирования процесса адсорбции – изменение температуры пропитывающего раствора – наиболее удобен с практической точки зрения [14].

В процессе взаимодействия молибдат-анионов с гидроксильными группами поверхности оксида алюминия концентрация последних должна уменьшаться по мере увеличения количества адсорбируемого Mo(VI) что было подтверждено данными ИК-спектроскопии, причем определенное по разнице между интенсивностью OH-групп в исходном Al_2O_3 и АМ-катализаторе на его основе количество OH-групп, удаляемых в процессе образования epitаксиального монослоя MoO_3 на поверхности оксида алюминия, составило $\sim 1,7 \pm 0,6 \text{ OH/Mo}$ [15]. Этот вывод подтверждается в работе Турека и др. [48] при исследовании АМ-катализаторов с помощью ИК-спектроскопии: с увеличением содержания нанесенного MoO_3 происходит постепенное удаление гидроксильных групп с поверхности Al_2O_3 вплоть до полного их исчезновения при концентрациях нанесенного компонента, превышающих уровень монослойного покрытия носителя.

Согласно данным КР-спектроскопии [49], на поверхности алюмомолибденовых катализаторах нанесенный оксид молибдена (VI) присутствует в виде высококислаженных монооксокомплексов (с одной терминальной связью $\text{Mo}=\text{O}$) в широком интервале концентраций молибдена (0,7-25% MoO_3); при более высоких степенях покрытия поверхности носителя в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах обнаружено появление связей Mo-O-Mo, которые указывают на образование полимерных структур. При содержаниях выше $\sim 20\%$ MoO_3 уровень его концентрации превышает требуемый для монослойного покрытия носителя, и на поверхности оксида алюминия, наряду с дегидратированными поверхностными структурами, наблюдаются также кристаллические частицы MoO_3 [49].

По данным работы Чена и сотр. [9], при содержаниях молибдена $< 4 \text{ Mo/nm}^2$ в АМ-катализаторах (поверхностная концентрация молибдена варьировалась в пределах 0,4-12 Mo/nm^2) образуются преимущественно двухмерные олигомеры MoO_x . При более высоких концентрациях эти олигомеры сосуществуют на поверхности Al_2O_3 с трехмерным MoO_3 . Энергии краевого поглощения в УФ-видимой области снижаются с повышением поверхностной плотности Mo, что согласуется с ростом структур MoO_x . Изменения в спектральной области ближнего края рентгеновских спектров поглощения (данные БТСРСП) и появление пика рассеяния Mo-Mo на функции радиальной структуры подтверждают рост частиц MoO_x с повышением поверхностной плотности молибдена [9].

С ростом температуры прокаливания от 500 до 600-700°C образование полимолибдатных структур с октаэдрическим Mo (VI) наблюдается при более низких концентрациях MoO_3 ($\sim 4-8 \text{ масс. \%}$), а в АМ-образцах с 10-20 масс.% MoO_3 при этих температурах прокаливания уже образуется $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2-8]. Образование полимерных форм

Mo (VI) в низконконцентрированных АМ-образцах при повышенных температурах происходит за счет спаривания мономерных тетраэдров MoO_4^{2-} . Но при этом изолированные тетраэдры MoO_4^{2-} не исчезают полностью даже при высоких концентрациях MoO_3 и присутствуют в АМ-образцах независимо от уровня содержания молибдена, хотя их концентрация в этом случае относительно невелика. Октаэдрические формы Mo (VI) на поверхности АМ-катализаторов могут рассматриваться как предшественники термодинамически более стабильной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Эти соединения, входящие в состав полимолибдатных структур, по своему строению очень близки к известным полианионам молибдена, существующим в водных растворах, например, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. В этих структурах мостиковые атомы кислорода выстраиваются в параллельные ряды в соответствии с расположением OH-групп (в дегидратированном оксиде алюминия), реагирующих с ионами Mo (VI) [2-8].

Степень полимеризации соединений молибдена (VI) на поверхности АМ-катализаторов зависит не только от содержания MoO_3 , температуры прокаливания и свойств носителя, но и от скорости удаления воды в процессе сушки образцов [16].

Эдвардс и сотр. [17] использовали метод спектроскопии ЯМР в твердой фазе на изотопах ^{95}Mo для характеристики оксомолибдатов и полиоксомолибдатов, адсорбированных на поверхности γ -оксида алюминия при примерно монослойном покрытии носителя соединениями молибдена. Спектры были получены для образцов как в статическом состоянии, так и при вращении под магнитным углом. При записи спектров в статическом состоянии авторами [17] были идентифицированы адсорбированные тетраэдрические и октаэдрические оксомолибденовые структуры, и, возможно, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, а в динамическом состоянии – разупорядоченные, взаимодействующие с поверхностью тетраэдрические и октаэдрические молибдаты. При прокаливании значения ширин линий в статических и динамических спектрах возрастили, что свидетельствовало о полимеризации поверхностных соединений с образованием MoO_3 -подобной фазы. В мультиплетных эхо-спектрах при прокаливании наблюдалась потеря части «динамических» структур, что указывало на то, что последние адсорбировались на поверхности или полимеризовывались с поверхностными соединениями молибдена. Фаза $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ наблюдалась в прокаленных образцах и была термически стабильна [17].

Поверхностные соединения молибдена обладают различной растворимостью в воде и водных растворах аммиака [2,18-22]. В воде растворяются в основном изополисоединения молибдена кислотного типа, содержащие октаэдрический Mo (VI) [21,22]. Доля водорастворимых соединений очень мала для образцов, содержащих < 10

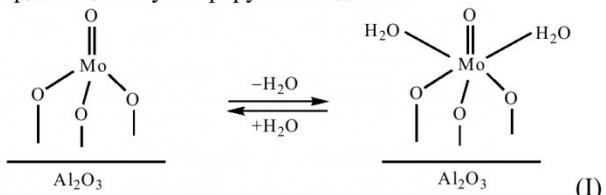
масс.% MoO_3 , но она резко возрастает с увеличением концентрации молибдена, достигая ~ 50% для АМ-катализаторов с ~ 25 масс.% MoO_3 [23,24]. КР-спектр водного экстракта показывает наличие соединения преимущественно одного типа, а его ЯМР-спектр очень похож на ЯМР-спектр аниона $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$ алюромолибденовой гетерополикислоты, где ионы Mo (VI) имеют октаэдрическое окружение [23]. Близость частот КР-спектров водного экстракта и полимерных соединений молибдена на поверхности АМ-катализаторов позволяет сделать вывод об образовании гетерополикомплексов молибдена (VI) на поверхности АМ-образцов [23,24]. Образование гетерополимолибдата Андерсоновского типа состава $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ в процессе приготовления АМ-катализаторов методом равновесной адсорбции (исходя из гептамолибдата аммония) было позднее зафиксировано Карриером и сотр. [25] с помощью различных спектральных методик (ЯМР-, Раман-, ИК-спектроскопия); по мнению этих авторов, данное соединение играет важную роль в указанном процессе, поскольку оно количественно образуется в растворе в течение нескольких часов по реакции гептамолибдата с растворенными соединениями алюминия, что приводит к значительному росту растворимости оксида алюминия в условиях, которые можно рассматривать как неагрессивные (т.е. не сильнощелочные или не сильноокислотные). Кроме того, вышеупомянутое соединение присутствует также и в твердом катализаторе после стадии нанесения, хотя наблюдать его труднее, чем в жидкой фазе [25].

Количество «связанного» MoO_3 (не экстрагируемого в растворах аммиака) возрастило с увеличением температуры прокаливания образцов и содержания молибдена в АМ-катализаторах; количество «связанного» MoO_3 коррелировало с концентрацией ионов Mo^{5+} , определяемых методом ЭПР, причем максимальная интенсивность сигнала ЭПР от этих ионов наблюдалась в катализаторах с 20 мол.% MoO_3 , прокаленных при 500°C, а при более высоких содержаниях молибдена и более высоких температурах прокаливания она снижалась [19]. Доля «связанного» MoO_3 возрастает с ростом содержания молибдена в АМ-катализаторах до 20-25 мол.% MoO_3 , а затем падает [2,19]. В водном растворе аммиака растворяются соединения молибдена со структурой типа ди- и тримолибдатов щелочных металлов, а также поверхностные тетраэдрически координированные ионы Mo (VI) [22]. Тетраэдрические и октаэдрические ионы Mo (VI), внедренные в приповерхностные пустоты решетки оксида алюминия, не растворимы ни в воде, ни в аммиаке; они наиболее стабильны и каталитически неактивны [20-22].

Мастихин и сотр. [26] с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом исследовали взаимодействия двухмерных нанесенных оксомолибденовых структур с поверх-

ностными гидроксилами алюмооксидного носителя. Измерения продемонстрировали, что эти поверхностные металлоксидные слои гомогенно распределены по поверхности оксида алюминия и «титруют» практически все доступные поверхностные гидроксили при монослойном покрытии. Исследование, кроме того, показало, что существует также небольшое количество протонов, образующихся вблизи монослоя (предположительно, бренстедовские кислые центры, которые не титруются металлоксидными покрытиями и способны подвергаться H/D обмену). Помимо этого, имеются также протоны в блокированных порах алюмооксидного носителя, которые не только не доступны металлоксидным слоям, но и не подвергаются H/D обмену. Аналогичные результаты были получены и для нанесенных на Al_2O_3 ванадий-оксидных катализаторов [26].

Роль адсорбированной воды на поверхности алюромолибденовых катализаторов и тип ее связывания были исследованы Митчеллом и др. [27] методом неупругого рассеяния нейтронов (изучались либрационные (маятниковые, веерные и крутильные) колебания связанной воды). Установлено, что в прокаленных АМ-катализаторах вода ассоциативно адсорбируется на молибденовых центрах. Присутствие связанной воды подтверждается появлением в выдержанном на воздухе АМ-катализаторе полосы в области 450 cm^{-1} (крутильные колебания координационно связанной H_2O), которая несколько сдвинута в область низких частот относительно их положения в чистой воде ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$), и ее первого обертона при $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ [27]. Как показано ранее в работах Стенсела и др. [28] и Пайена и сотр. [29], при гидратации на воздухе прокаленных алюромолибденовых катализаторов в их КР-спектрах также наблюдается сдвиг полосы поглощения молибденильной связи в сторону низких частот (с 1000 до $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$), что обусловлено внедрением молекул воды в координационную сферу молибдена:



В процессе прокаливания механических смесей MoO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, согласно данным спектроскопии ионного рассеяния и Раман-спектроскопии [30,31], происходит диспергирование и «растекание» оксида молибдена (VI) по поверхности оксида алюминия в результате твердофазного «смачивания» поверхности носителя [30-34]. Покрытие поверхности Al_2O_3 оксидом молибдена (VI) в результате диспергирования и «растекания» MoO_3 представляет собой процесс эксфолиации (отшелушивания) чешуек MoO_3 , который наиболее легко осуществляется при разрыве слоев, параллельных плоскостям (010) и (100) кристалла оксида

молибдена (VI), в ходе их взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами оксида алюминия; в результате этого крупные кристаллы MoO_3 превращаются в мелкие кластеры MoO_3 и диспергированные полимолибдаты [30,34]. Указанные процессы значительно ускоряются в присутствии водяного пара. Это связано с протеканием реакции $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2(\text{OH})_2$ [35], приводящей к образованию подвижного и летучего оксигидроксида молибдена (или молибденовой кислоты), который затем реагирует с гидроксильными группами оксида алюминия с образованием поверхностных молибдатных структур [30,31]:



Тетраэдрические ионы MoO_4^{2-} могут далее полимеризоваться, превращаясь в полимолибдаты. [30,31]. Анализ аналогичных физических смесей MoO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, проведенный методом ДТСРСП до и после термообработки при 720 К [36], как в присутствии, так и в отсутствие водяного пара, показывает, что степень упорядоченности в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцах уменьшается в процессе прокаливания. Такая потеря дальнего порядка более выражена в присутствии, чем в отсутствие водяного пара. Локальное окружение вокруг атома молибдена после термообработки в сухой атмосфере еще напоминает окружение в MoO_3 , но в присутствии водяного пара индуцируются значительные структурные изменения. После прокаливания наблюдалась новое расстояние Mo-X, которое может соответствовать межатомному расстоянию Mo-Al в конфигурации Mo-O-Al [36].

Армароли и сотр. [37] синтезировали несколько алюмомолибденовых образцов на основе бемита $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ с соотношениями Mo/Al, равными 0,02, 0,123 и 0,514, которые были исследованы методами ИК-спектроскопии диффузионного отражения (DRIFTS), РФА и ДТА-ТГА. Согласно полученным результатам, при низких концентрациях Mo адсорбированные молибденодержащие структуры представляют собой хемосорбированные мономерные молибдаты, а во взаимодействии участвуют преимущественно боковые поверхностные гидроксильные группы бемита. При повышенных содержаниях Mo адсорбированная фаза молибдата состоит, главным образом, из соединений типа $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}$, хорошо диспергированных на поверхности бемита, как на боковых, так и на базальных плоскостях. Исходя из геометрических соображений и с учетом специфического характера взаимодействий, наиболее вероятным должно быть взаимодействие с образованием водородных связей. Данные DRIFTS и ДТГ-ТГА указывают на топотактический характер превращения бемита в γ -оксид алюминия в процессе термообработки. Содержание Mo, по-видимому, лишь в незначительной степени влияет на этот процесс, хотя небольшой сдвиг температуры превращения наблюдается с ростом концентрации

молибдена. В области валентных колебаний OH-групп спектры как ИК-отражения, так и ИК-пропускания готовых АМ-катализаторов с различным содержанием Mo, показывают аналогичные изменения полос поглощения, что наблюдалось и в случае $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композиций, приготовленных обычным способом. Подтверждено, что наиболее основные гидроксильные группы взаимодействуют преимущественно с металлом [37].

Серия $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, содержащих 1-25 вес.% MoO_3 , была изучена методом низкоэнергетического рассеяния ионов группой голландских ученых [38]. Несколько модифицировав используемую аппаратуру, авторам удалось получить абсолютные (а не нормализованные) значения интенсивностей сигналов рассеяния, из которых следует, что имевшуюся до этого информацию по низкоэнергетическому рассеянию ионов на катализаторах нельзя было признать вполне достоверной. Так, в случае катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было показано, что материал носителя, который обычно считается инертным, имеет различную структуру поверхности в зависимости от термической обработки. Это приводит к построению принципиально другой модели структуры АМ-катализаторов в зависимости от их состава. В ходе прокаливания АМ-образцов при 500°C на поверхности Mo-содержащего носителя происходит фазовый переход. Этот переход объясняется изменением структуры поверхностных кристаллических плоскостей оксида алюминия, хотя не исключается и образование алюмомолибдатов при более высоких температурах. До прокаливания кристаллиты оксида алюминия содержали на поверхности преимущественно D-слой плоскости (110), тогда как в ходе прокаливания при 500°C происходит индуцируемое молибденом превращение этого слоя в E-слой плоскости (110). В процессе прокаливания MoO_3 образует монослой на поверхности носителя. С использованием концепции специфичности поверхностных плоскостей, можно предположить, что при низких содержаниях Mo (≤ 8 вес.%) ионы молибдена преимущественно занимают тетраэдрические центры E-слоя поверхности носителя, что может быть представлено как рост эпитаксиального Mo-слоя. При более высоких содержаниях (≤ 19 вес.%) положение атомов Mo на поверхности субстрата меняется, и более выгодным становится образование полимерных оксомолибденовых соединений в тетраэдрических рядах E-слоя носителя. При содержаниях молибдена, превышающих 19 вес.%, на поверхности носителя наблюдается образование кристаллитов MoO_3 [38].

Модели структуры поверхности окисленных алюмомолибденовых катализаторов

Для описания свойств окисленных АМ-катализаторов в ряде работ [2,4,7-9,40-43] предложены модели их структуры, представляющие собой различные варианты монослоя MoO_3 на по-

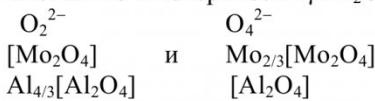
верхности оксида алюминия.

Рассматриваемые монослойные модели условно можно разделить на две основные группы: 1) модели эпитаксиального монослоя [40-42], предполагающие занятие ионами Mo^{6+} вакантных позиций на поверхности $\gamma(\eta)$ -оксида алюминия с достройкой его шпинельной структуры* и 2) олигомерные или полимолибдатные модели монослоя [2,4,7-9,43], в которых предполагается, что поверхность АМ-катализаторов покрыта кластерами полианионов типа $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$, образованных, главным образом, октаэдрическими ионами Mo (VI), соединяющимися между собой с помощью мостиковых атомов кислорода.

Модель эпитаксиального монослоя MoO_3 на поверхности γ -оксида алюминия впервые была предложена Шуйтом и Гейтсом [40]. γ -Оксид алюминия, с точки зрения кристаллографии, относится к классу дефектных шпинелей, в которых упаковка кислорода соответствует кубической плотной упаковке, а элементарная ячейка содержит 32 иона O^{2-} , 16 октаэдрических пустот и 64 тетраэдрических пустот; причем часть катионов Al^{3+} занимает тетраэдрические ваканции, а часть – октаэдрические [40].

Структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ легче представить, рассматривая кристаллическую плоскость (110) плотной кубической упаковки из ионов кислорода, которая ориентирована под углом к плоскости (111). В этом случае имеются два типа слоев, обозначаемых как С- и D-слои (рис. 3). D-слой содержит ионы Al^{3+} только в октаэдрических пустотах, а С-слой имеет столько же тетраэдрических пустот, сколько и октаэдрических. Упаковка структуры представляет собой чередующиеся слои CDСD ... [40].

Шуйт и Гейтс предположили, что при пропитке γ -оксида алюминия соединениями молибдена (VI) образуются два типа поверхностных слоев эпитаксиально к поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Дополнительные анионы кислорода, показанные над слоем Mo, необходимы для компенсации более высокого заряда катиона Mo (6+). Рассчитанная на основе этой модели площадка, занимаемая группой MoO_3 на поверхности АМ-катализатора, составляет около 18 \AA^2 , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами Соннеманса и Марса ($17\text{-}20 \text{ \AA}^2$) [18].

Олигомерная модель монослоя MoO_3 на по-

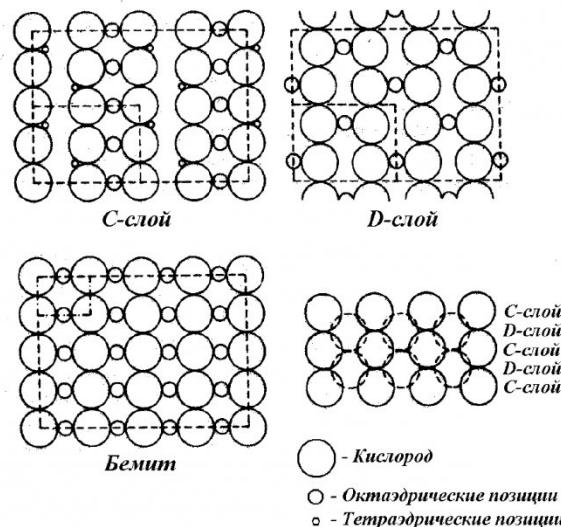


Рис. 3. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показаны тетраэдрические и октаэдрические позиции иона Al^{3+} [40]

верхности оксида алюминия наиболее подробно описана Уэйголдом [43]. Она базируется на трех основных допущениях: 1) большинство гидроксильных групп оксида алюминия, остающихся после стадии дегидратации, находятся главным образом в параллельных рядах на поверхности носителя; 2) молибдаты реагируют с поверхностными гидроксильными группами носителя таким образом, что каждый поверхностный атом кислорода в этих параллельных рядах реагирует с одним атомом молибдена; 3) молибдаты подвергаются олигомеризации на поверхности оксида алюминия, образуя полимерные молибденкислородные цепочки (среднее расстояние между этими цепочками равно ионному диаметру атомов кислорода в решетке оксида алюминия, т.е. $\sim 2.8 \text{ \AA}$).

Структура полностью дегидратированного монослоя MoO_3 (“молиоксида”), образующегося в процессе конденсации (олигомеризации) на поверхности плоскости (111) – внешней плоскости η -оксида алюминия – представлена на рис. 4. Термин «молиоксид» использован Уэйголдом [43] для обозначения одномерных олигомерных молибденкислородных структур, связанных с носителем только с помощью неорганических атомов кислорода или гидроксильных групп; поэтому он должен содержать, как минимум, два атома молибдена. На поверхности плоскости (110), которая более

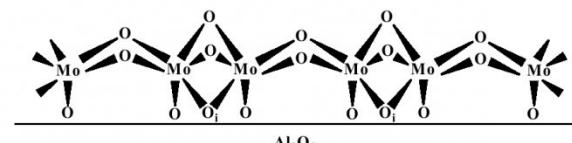


Рис. 4. Олигомерная модель структуры полностью дегидратированного монослоя MoO_3 на поверхности АМ-катализаторов. O_i – междуузельные атомы кислорода, расположенные в пустотах поверхностного слоя оксида алюминия, образующихся при его дегидратации [43]

* Ионы молибдена (VI) могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические ваканции на поверхности решетки алюмооксидного носителя; их относительная доля зависит от типа внешней кристаллической плоскости Al_2O_3 . В случае, если преобладающей внешней плоскостью является плоскость (100), то все ионы Mo(VI) будут занимать только тетраэдрические позиции [40,41].

характерна для внешних слоев структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, концентрация гидроксид-ионов менее плотная. Поэтому остающиеся после дегидратации ряды OH-групп отделены друг от друга и имеют различную длину, что приводит к формированию при синтезе алюмомолибденового катализатора “монооксидных” олигомерных цепочек различного размера. Поскольку на плоскости (110) O_i-группы заполняют не все вакансии, образующиеся при дегидратации носителя, то предполагается, что O_i-группы находятся в “долинах”, расположенных вдоль рядов кислородных атомов, связывающих атомы Mo с оксидом алюминия [43]. Основная роль носителя в олигомерной модели монослоя заключается в обеспечении возможности поверхностным соединениям молибдена полимеризоваться, по крайней мере, до стадии димеров, что способствует формированию на поверхности АМ-образцов каталитически активных центров. Существует критическая концентрация молибдена (обычно $\leq 4\text{-}5$ вес.% MoO₃), ниже которой полимеризация молибдатов на поверхности Al₂O₃ невозможна, и соответственно ниже которой АМ-катализаторы не должны обладать каталитической активностью, что подтверждается экспериментально [43].

Эпитаксиальные модели монослоя MoO₃ удовлетворительно описывают структуру АМ-катализаторов при относительно небольших концентрациях оксида молибдена (VI) (< 10 масс.% MoO₃), тогда как при высоких содержаниях MoO₃ структура АМ-катализаторов лучше описывается с помощью олигомерных моделей. Следует отметить, что перечисленные модели далеко не полностью описывают реальную структуру поверхности окисленных АМ-катализаторов, поскольку в этих моделях не учитывается тот факт, что в ряде случаев даже при относительно низких концентрациях молибдена (VI) на поверхности АМ-образцов, помимо монослоя оксида молибдена (VI), возможно образование полислоев MoO₃, а также объемных фаз Al₂(MoO₄)₃ и MoO₃ [2-4,8,44,45]. Это заставляет предположить, что некоторое количество ионов Al³⁺ диффундирует в монослой, что, по-видимому, компенсируется диффузией ионов Mo⁶⁺ в объем и сопровождается частичным преобразованием внешних слоев [39]. Такое преобразование предполагает формирование на поверхности АМ-катализаторов гетерополимолибдатов алюминия, что, как было показано выше, подтверждается экспериментально [23-25,36].

Позднее концепция монослоевой структуры нанесенных алюмомолибденовых катализаторов получила дополнительные экспериментальные подтверждения [46,47]. При изучении адсорбции CO на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и серии MoO₃/Al₂O₃-катализаторов

с различным содержанием Mo методами ИК-спектроскопии и термодесорбции было показано [46], что монооксид углерода селективно адсорбируется на Al³⁺-центрах непокрытой, свободной части поверхности алюмооксидного носителя; эти центры образуются при дегидроксилировании оксида алюминия. С увеличением содержания Mo адсорбционная емкость катализаторов по CO уменьшается линейным образом по мере того, как поверхностный слой MoO₃ покрывает все большую часть поверхности Al₂O₃. Рост поверхностного слоя завершается при содержаниях $(42\pm3) \times 10^{13}$ атомов Mo/cm², что соответствует неполному монослоиному покрытию носителя, поскольку еще $\sim 14\pm5\%$ поверхности Al₂O₃ остается непокрытой. Экстраполяция кривой роста поверхностного слоя до «монослоиного» покрытия позволила рассчитать площадку, занимаемую молекулой MoO₃, которая составила $\sim 22 \text{ \AA}^2$ (находится в хорошем согласии со значениями, предсказываемыми теоретическими моделями) [46].

В концепции монослоя оксида молибдена (VI) на Al₂O₃ предполагается, что при образовании монослоя из кристаллита MoO₃ происходит уменьшение его свободной энергии. Кроме того, повышенная стабильность монослоя должна проявляться также в снижении парциального давления пара MoO₃ над MoO₃/Al₂O₃ по сравнению с ненанесенным оксидом молибдена (VI), что было подтверждено экспериментально в работе Лима и Уэллера [47]: кажущееся давление пара MoO₃ над MoO₃/Al₂O₃, действительно, по крайней мере, на порядок величины ниже, чем над ненанесенным MoO₃ при сопоставимых температурах. Давление пара MoO₃ было изучено авторами работы [47] на двух алюмооксидных носителях, двух размерах частиц и двух содержаниях MoO₃ в зависимости от температуры, скорости газа-носителя и продолжительности эксперимента. Размер частиц имеет слабое влияние на давление пара, что свидетельствует о том, что процесс испарения оксида молибдена (VI) не лимитируется скоростью диффузии через поры. Содержание молибдена имеет большее значение, что указывает на энергетическую неоднородность центров на поверхности оксида алюминия. Кажущиеся давления пара были наивысшими в начальный период измерения; эксперименты с предварительно высушеными образцами и с добавлением водяного пара в систему показали, что такое поведение частично вызвано удалением воды (в результате дегидроксилирования поверхности оксида алюминия) в начале опыта, а частично – заметным снижением удельной поверхности в течение первых нескольких часов [47].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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. 2007. № 6.2 . С.100-108.
2. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G. Structure and Catalytic Activity of $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Systems. I. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts // J. Catal. 1975. V. 36. N 1. P. 81-92.
 3. Edmonds T., Mitchell P.C.H. The XPS of Some $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts and the Distribution of Molybdenum in Catalyst Extrudates Following Drying and Calcining // J. Catal. 1980. V. 64. N 3. P. 491-493.
 4. Medema J., Van Stam C., De Beer V.H.J., Konings A.J.A., Koningsberger D.C. Raman Spectroscopic Study of $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // J. Catal. 1978. V. 53. N 2. P. 386-400.
 5. Cheng C.P., Schrader G.L. Characterization of Supported Molybdate Catalysts during Preparation Using Laser Raman Spectroscopy // J. Catal. 1979. V. 60. N 2. P. 276-294.
 6. Cheng C.P., Schrader G.L. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed on Supported Molybdate Catalysts // Spectrosc. Lett. 1979. V. 12. N 11-12. P. 857-870.
 7. Jeziorski J., Knözinger H. Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. N 9. P. 1166-1173.
 8. Zingg D.S., Makovsky L.E., Tischer R.E., Brown F.R., Hercules D.M. Surface Spectroscopic Study of Molybdenum-Alumina Catalysts Using X-Ray Photoelectron, Ion-Scattering and Raman Spectroscopies // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 22. P. 2898-2906.
 9. Chen K.S., Xie S., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ // J. Catal. 2001. V. 198. N 2. P. 232-242.
 10. Mojet B.L., Coulier L., Van Grondelle J., Niemantsverdriet J.W., Van Santen R.A. Potential of UV-Raman Spectroscopy for Characterization of Sub-Monolayer MoO_x Model Catalysts at Ambient Pressure // Catal. Lett. 2004. V. 96. N 1-2. P. 1-4.
 11. Fiedor J.N., Proktor A., Houalla M., Sherwood M.A., Mulcahy F.M., Hercules D.M. Use of ESCA Valence Bands to Infer Structural Information about the Molybdenum Phase in Supported Molybdenum Catalysts // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 26. P. 10967-10970.
 12. Mulcahy F.M., Fay M.J., Proctor A., Houalla M., Hercules D.M. The Adsorption of Metal Oxyanions on Alumina // J. Catal. 1990. V. 124. N 1. P. 231-240.
 13. Xiong G., Feng Z., Li J., Yang Q., Ying P., Xin Q., Li C. UV Resonance Raman spectroscopic Studies on the Genesis of Highly Dispersed Surface Molybdate Species on γ -Alumina // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 15. P. 3581-3588.
 14. Spanos N., Vordonis L., Kordulis Ch., Koutsoukos P.G., Lycourghiotis A. Molybdenum-oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption. II. Regulation of the Surface Mo^{VI} Concentration by Control of the Protonated Surface Hydroxyls // J. Catal. 1990. V. 124. N 2. P. 315-323.
 15. Millman W.S., Crespin M., Cirillo A.C., Jr., Abdo S., Hall W.K. Studies of the Hydrogen Held by Solids. XXII. The Surface Chemistry of Reduced Molybdena-Alumina Catalysts // J. Catal. 1979. V. 60. N 2. P. 404-416.
 16. Ochoa O., Galiasso R., André P. Study of Some Variables Involved in the Preparation of Impregnated Catalysts for the Hydrotreatment of Heavy Oils // Preparation of Catalysts 2: Proceedings 2nd Int. Symp. (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1979. P. 493-506.
 17. Edwards J.C., Adams R.D., Ellis P.D. A ^{95}Mo Solid-State NMR Study of Hydrodesulfurization Catalysts. I. Formation of Fresh HDS Catalyst Precursors by Adsorption of Polyoxomolybdates onto γ -Alumina // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 23. P. 8349-8364.
 18. Sonnemans J., Mars P. The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts. I. The Monolayer $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Preparation and Catalytic Properties // J. Catal. 1973. V. 31. N 2. P. 209-219.
 19. Ishii Y., Matsuura I. Alumina-Molybdena Catalysts (I). Physical Properties of Alumina-Molybdena Catalysts // Technol. Rep. Kansai Univ. 1966. V. 61. N 1. P. 41-47.
 20. Shmidt F.K., Kim En Khva, Timashkova B.V., Krasnopol'skaya S.M., Bauer N.E., Orlova N.N. Influence of the Various Forms of Molybdena on the Adsorption and Catalytic (Dehydrogenation and Hydrogenolysis) Properties of Molybdena-Alumina // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14. N 3. P. 283-288.
 21. Шмидт Ф.К., Ким Ен Хва, Жданова К.П., Тимашкова Б.В., Алексеева Н.В. Роль кислотно-основных центров окиси алюминия в формировании алюмомолибденовых катализаторов // Гидродинам. и явления переноса в двухфазн. дисперс. системах: Сб. науч. тр. – Иркутск. 1982. С. 113-121.
 22. Ким Ен Хва. Природа поверхностных соединений молибдена в алюмомолибденовых катализаторах и их некоторые физико-химические и каталитические свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: ИГУ. 1985. 23 с.
 23. Goncharova O.I., Boreskov G.K., Yurieva T.M., Yurchenko E.N., Boldyreva N.N. Active Sites of Molybdenum-Alumina Catalysts for Propylene Oxidation // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. N 4. P. 349-353.
 24. Гончарова О.И., Боресков Г.К., Юрьева Т.М. О природе активного состояния молибдена в алюмомолибденовых катализаторах в реакции окисления пропилена // V конф. по окислит. гетероген. катализу: Тез. докл. – Баку. 1981. Т. 2. С. 43-46.
 25. Carrier X., Lambert J.F., Che M. Ligand-Promoted Alumina Dissolution in the Preparation of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Evidence for the Formation and Deposition of an Anderson-Type Alumino Heteropolyoxomolybdate // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. N 42. P. 10137-10146.
 26. Mastikhin V.M., Nosov A.V., Terskikh V.V., Zamaraev K.I., Wachs I.E. ^1H NMR Studies of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 51. P. 13621-13624.

27. *Mitchell P.C.H., Tomkinson J., Grimblot J.G., Payen E.* Bound Water in Aged Molybdate/Alumina Hydrodesulfurisation Catalysts: An Inelastic Neutron Scattering Study // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. N 11. P. 1805-1807.
28. *Stencel J.M., Makovsky L.E., Sarkus T.A., De Vries J., Thomas R., Moulijn J.A.* Raman Spectroscopic Investigation of the Effect of H₂O on the Molybdenum Surface Species in MoO₃/Al₂O₃ Catalysts // *J. Catal.* 1984. V. 90. N 2. P. 314-322.
29. *Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonelle J.P.* Surface Chemistry of MoO₃-γ-Al₂O₃ Catalysts Studied by Laser Raman Spectroscopy: Hydration and Dehydration Reactions and Generalization to Other Supported Systems // *J. Raman Spectrosc.* 1986. V. 17. N 3. P. 233-241.
30. *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.
31. *Leyrer J., Zaki I., Knözinger H.* Solid/Solid Interactions. Monolayer Formation in MoO₃/Al₂O₃ Physical Mixtures // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. N 20. P. 4775-4780.
32. *Del Arco M., Carrazán S.R.G., Rives V., García-Ramos J.V.* Reactivity of MoO₃: Effect of Molybdenum with Al₂O₃ Precursor and the Presence of Water Vapour on the Dispersion of the Surface Phases // *J. Mat. Sci.* 1992. V. 27. N 21. P. 5921-5925.
33. *Xie Y., Gui L., Liu Y., Zhao B., Yang N., Zhang Y., Guo Q., Duan L., Huang H., Cai X., Tang Y.* Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto the Surface of Carriers and Its Application to Heterogeneous Catalysis // Proc. 8th Int. Congr. Catal. – Weinheim: Dechema/Verlag Chemie. 1984. V. 5. P. 147-158.
34. *Braun S., Appel L.G., Camorim V.L., Schmal M.* Thermal Spreading of MoO₃ onto Silica Supports // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. N 28. P. 6584-6590.
35. *Glemser O., Haeseler R.v.* Gasformige Hydroxide. IV. Über gasformige Hydroxide des Molybdäns und Wolframs // *Z. anorg. allg. Chem.* 1962. Bd. 316. S. 168-181.
36. *Kisfaludi G., Leyrer J., Knözinger H., Prins R.* An EXAFS Study of the Spreading of MoO₃ on the Surface of γ-Al₂O₃ // *J. Catal.* 1991. V. 130. N 1. P. 192-201.
37. *Armaroli T., Minoux D., Gautier S., Euzen P.* A DRIFTS Study of Mo/Alumina Interaction: From Mo/Boehmite Solution to Mo/γAl₂O₃ Support // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 251. N 2. P. 241-253.
38. *Van Leerdam G.C., Jacobs J.-P., Brongersma H.H.* A LEIS Study of Surface Structure of a Molybdenum on γ-Alumina // *Surf. Sci.* 1992. V. 268. NN 1-3. P. 45-56.
39. *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.
40. Гейтс Б., Кемпир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир. 1981. 551 с.
41. *Hall W.K., Lo Jacono M.* The Surface Chemistry of Molybdena-Alumina Catalysts // Proc. 6th Int. Congr. Catal. London. July 12-16, 1976. (G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tomkins, Eds.). – The Royal Chemical Society: London. 1976. V. 1. P. 246-260.
42. *Lojacono M., Cimino A., Schuit G.C.A.* Magnetic and Spectroscopic Investigations of Cobalt-Alumina and Cobalt-Molybdenum-Alumina // *Gazz. chim. ital.* 1973. V. 103. N 10-12. P. 1281-1295.
43. *Weigold H.* The Nature of Molybdenum Oxide Species Mounted on Alumina: An Olygomer Model // *J. Catal.* 1983. V. 103. N 1. P. 85-98.
44. *Ciambelli P., Crescitelli S., De Simone V., Russo G., Valentino R.* Catalytic and Adsorptive Properties of Metal Oxides Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // *Rev. port. quim.* 1977. V. 19. NN 1-4. P. 81-85.
45. *Bagnasco G., Ciambelli P., Crescitelli S., Russo G.* Catalytic Activity of MoO₃/Al₂O₃ Systems in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // *Chim. e ind.* 1978. V. 60. N 3. P. 202-206.
46. *Diaz A.L., Bussell M.E.* An Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Study of CO on MoO₃/Al₂O₃ Catalysts: Quantitation of the Molybdena Overlayer // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N 2. P. 470-477.
47. *Lim T., Weller S.W.* Vapor Pressure Measurements on Molybdena-Alumina // *J. Catal.* 1987. V. 108. N 1. P. 175-184.
48. *Turek A.M., Wachs I.E., DeCanio E.* Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopic Study // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. N 12. P. 5000-5007.
49. *Vuurman M.A., Wachs I.E.* In Situ Raman Spectroscopy of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. N 12. P. 5008-5016.

□ Авторы статьи:

| | |
|--|--|
| Петров Иван Яковлевич - канд. хим. наук, научный 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 |
|--|--|