

УДК 542.941.8:542.973:546.77

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

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

3. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

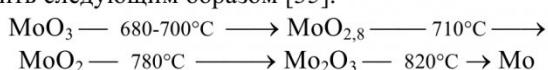
В предыдущих сообщениях [1,2] приведен краткий обзор работ по структуре и свойствам окисленных алюромолибденовых катализаторов. В настоящей статье рассматривается структура и свойства этих катализаторов в восстановленном состоянии.

Восстанавливаемость алюромолибденовых катализаторов

Известно, что оксид молибдена (VI) способен легко восстанавливаться при нагревании в среде водорода. Детальный анализ процесса его восстановления показал [33], что MoO_3 превращается в металлический молибден через несколько промежуточных стадий с образованием ряда интермедиатов, таких как $\beta'-(\text{Mo}_9\text{O}_{26})$, $\gamma-(\text{Mo}_4\text{O}_{11})$ и $\delta-(\text{MoO}_2)$. По данным [34], восстановление начинается при температуре 400°C после подогрева в течение 6 мин. Скорость восстановления увеличивается при повышении температуры, а процесс идет по схеме:



При термопрограммированном нагреве в токе водорода прокаленного при 600°C оксида молибдена (VI) процесс восстановления можно представить следующим образом [35]:



Соединения молибдена на поверхности окисленных АМ-катализаторов обладают различной восстанавливаемостью; при этом с ростом содержания молибдена увеличиваются как скорость, так и глубина восстановления [3-13]. Степень восстановления возрастает также с увеличением температуры и продолжительности процесса [13]. Различная восстанавливаемость соединений молибдена (VI) объясняется различной степенью их взаимодействия с Al_2O_3 ; например, слабо связанные с носителем октаэдрические соединения Mo (VI) легче восстанавливаются, чем прочно связанные с носителем тетраэдрические соединения Mo (VI) [4,11,13].

Согласно данным Кабе и сотр. [12], при 400°C MoO_3 на поверхности АМ-катализаторов восстанавливается до $\text{MoO}_{2,6}$, если содержание $\text{MoO}_3 < 20$ масс.%, и до $\text{MoO}_{1,3}$ – при более высоких кон-

центрациях молибдена; при 550°C эти значения соответственно равны $\text{MoO}_{1,5}$ и $\text{MoO}_{0,5}$. Результаты других авторов показывают, что если концентрация MoO_3 в АМ-катализаторах не превышает уровня монослоистого покрытия, то восстановление Mo (VI) идет обычно до состояния окисления $4+$ в жестких условиях [14-16] и до $5+$ – в мягких [15], но даже при сравнительно жестких условиях восстановления $\sim 10\text{-}20\%$ ионов молибдена присутствует на поверхности АМ-катализаторов в виде Mo^{5+} , а часть ионов Mo^{6+} не восстанавливается совсем [3,4,6-8,14]. Установлено [4,6-8], что в процессе восстановления АМ-образцов при умеренных температурах из октаэдрически координированных ионов Mo (VI) образуются ионы Mo^{4+} , а из тетраэдрически координированных – ионы Mo^{5+} .

Обнаружена четкая связь между кинетикой восстановления нанесенных оксидномолибденовых катализаторов и степенью дисперсности нанесенной фазы [17]. При этом исследование восстанавливаемости оксида молибдена (VI), нанесенного на SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в изотермическом и температурно-программированном режимах показало [17], что на носителях, содержащих больше оксида алюминия, оксид молибдена находится в более диспергированном состоянии и он легче восстанавливается на $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, чем на SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

По мнению Исмаила и др. [18], значительное количество ионов молибдена в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах внедрено в приповерхностные слои оксида алюминия с образованием смешанной поверхностной $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы, которая восстанавливается значительно труднее (степень восстановления $< 28\%$), чем объемный MoO_3 , вследствие плохой доступности ионов молибдена для молекул водорода.

В работе Чена и сотр. [5] скорости восстановления соединений MoO_x на поверхности АМ-катализаторов ($0,4\text{-}12 \text{ Mo}/\text{nm}^2$) в H_2 или в C_3H_8 были определены с помощью кинетических методов и методов рентгеновского поглощения; эти скорости возрастили параллельно с ростом скоростей реакции окислительного дегидрирования, поскольку повышалась поверхностная плотность MoO_x . Это может быть связано со способностью более крупных доменов делокализовать на себе более высокую электронную плотность, что и способствует процессу восстановления.

При изучении двух серий АМ-катализаторов,

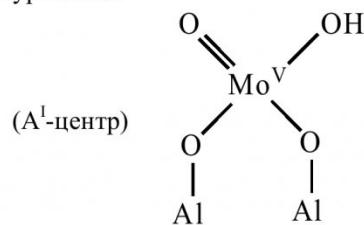
приготовленных методами «сухой» пропитки (1,7-8,8 вес.% Mo) (серия СП) и равновесной адсорбции (1,3-8,2 вес.% Mo) (серия РА), показано [19], что в обоих случаях восстановляемость соединений молибдена возрастает с ростом его содержания (в согласии с литературными данными других авторов). Для катализаторов одинакового состава образцы, полученные методом СП, давали более высокую степень восстановления с сопутствующим увеличением относительной доли соединений Mo (IV), которые были отнесены к спаренным двойными связями Mo (IV)-содержащим структурным группам (как в MoO_2). Образцы, приготовленные методом СП, были более активны в изомеризации 1-бутина и хемосорбировали большее количество O_2 , чем их аналоги (с тем же содержанием молибдена), полученные методом РА. Разница в восстановляемости была объяснена неоднородным распределением соединений молибдена между внешней и внутренней поверхностями оксида алюминия в случае использования метода «сухой» пропитки. Другое возможное объяснение – эффект модификации соединений молибдена ионами Al (III), что может быть вызвано растворением оксида алюминия (в случае образцов серии РА) в ходе длительного контакта раствора молибденового прекурсора с носителем [19].

При температурно-программированном восстановлении алюромолибденовых катализаторов ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$, смесь 70% H_2/Ar), приготовленных методом «мокрой» пропитки (из избытка раствора), на кривых ТПВ наблюдаются две основные области поглощения водорода: 1) ~ 405-410°C и 2) 680-800°C [10]. Первый пик связан с восстановлением слабо связанных с носителем октаэдрически координированных ионов Mo^{6+} (локализованных преимущественно в полислоях нанесенного MoO_3 и частично в виде полимолибдатов в монослойных участках поверхности АМ-катализаторов) до ионов Mo^{4+} . Вторая область поглощения водорода обусловлена частичным восстановлением ионов молибдена, прочно связанных с Al_2O_3 . С увеличением содержания молибдена и уменьшением pH пропитывающего раствора на ТПВ-кривых АМ-образцов появляется дополнительный пик при 480-495°C, обусловленный образованием фазы кристаллического MoO_3 (что подтверждается данными рентгенофазового анализа); этот пик отсутствовал в образцах полученных пропиткой растворами с $\text{pH} = 11$ [10].

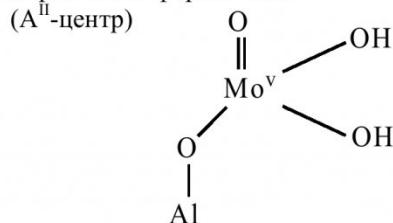
Структура поверхностных соединений молибдена в восстановленных алюромолибденовых катализаторах

Джордано и др. [15] исследовали структуру восстановленных соединений молибдена на поверхности АМ-катализаторов. Согласно их результатам, при низких концентрациях MoO_3 (< 4 масс.%) после стадии восстановления преоблада-

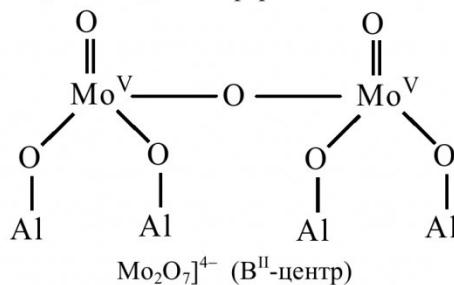
ют структуры типа:



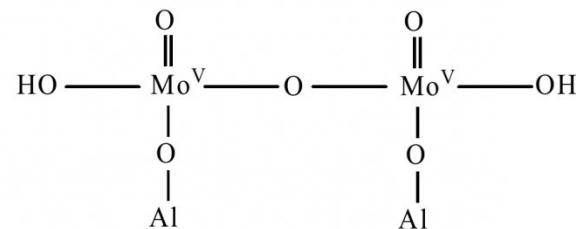
В интервале 4-10 масс.% MoO_3 появляются также изолированные формы типа:



Структуры типа A^{II}-центра могут быть координированы с носителем в виде аниона $[\text{HMnO}_4]^{2-}$ или в виде катиона $[\text{MoO(OH)}]^{2+}$ (A^{III}-центр). Димерные соединения Mo (V) могут быть представлены либо структурами бис-молибденильного типа $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4+}$ (B^I-центр), либо в виде восстановленных димолибдатных форм:



$[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4-}$ (B^I-центр)



$[\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ (B^{II}-центр)

При концентрациях $\text{MoO}_3 > 10$ масс.% растет доля ионов Mo (IV); одновременно с этим, как в объеме, так и на поверхности АМ-образцов образуются оксикатоны типа $[\text{MoO}]^{3+}$ [15].

Массот [13] и Холл и Массот [20] показали, что не весь водород, потраченный на восстановление АМ-катализаторов, удаляется в виде воды; на поверхности частично восстановленных АМ-образцов остается еще некоторое количество «прочно» адсорбированного водорода, который, как полагают авторы [13,20], может быть ассоциирован с гидроксильными группами, связанными с атомами молибдена.

В предложенном Массотом [13] и Холлом [20,21] механизме восстановления алюромолибденовых катализаторов в рамках модели эпитетак-

сиального монослоя (рис. 1), реакция начинается с хемосорбции водорода на немостиковых (терминальных) анионах кислорода, связанных с оксидом молибдена (VI), после чего следует перенос электрона к иону Mo(VI) с образованием ионов Mo(V) и OH-групп (рис. 1, структура А). Эта стадия, по-видимому, является равновесной, и она объясняет появление обратимо адсорбированного водорода. Дальнейшая дегидратация приводит к образованию ионов Mo(IV) (структуре В) или пар ионов Mo(V) (структуре С). С точки зрения катализа, особый интерес представляют стадии гидрирования структур В и С, что приводит к образованию центра, состоящего из анионной вакансии, окруженной двумя соседними OH-группами (рис. 1, структура D) [13].

Позднее в работе Миллмана и сотр. [22] с помощью ИК-спектроскопии было показано, что при восстановлении АМ-катализатора водородом (и хемосорбции последнего на поверхности контакта) никаких новых OH-групп типа Mo-OH не образуется; не зафиксировано также образования Mo-H-связей в восстановленном АМ-катализаторе, хотя общая интенсивность полос поглощения OH-групп после восстановления образцов возрастила, а соотношение интенсивностей этих полос изменялось; причем адсорбция водорода была обратимой и прямо пропорциональной давлению водорода. Авторы [22] пришли к заключению, что новые гидроксильные группы, образующиеся при восстановлении АМ-катализаторов, – это скорее OH-группы оксида алюминия, чем группы Mo-OH (как это предполагалось ранее [13,20,21]).

Так называемый «хемосорбированный» водород, который может быть удален в виде H_2 с поверхности катализатора в процессе вакуумирования при температуре восстановления, проявляется в OH-диапазоне ИК-спектра, главным образом, в форме дополнительного вклада в интенсивность поглощения края низкочастотной области спектра

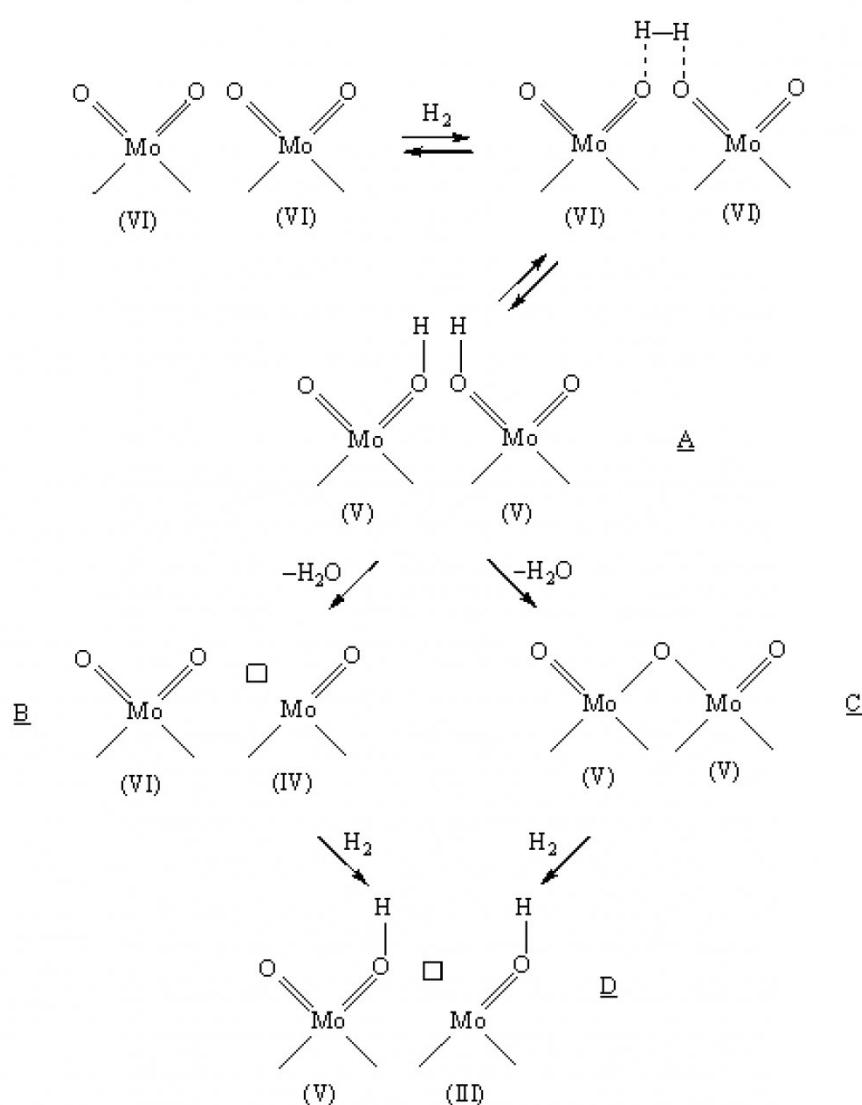
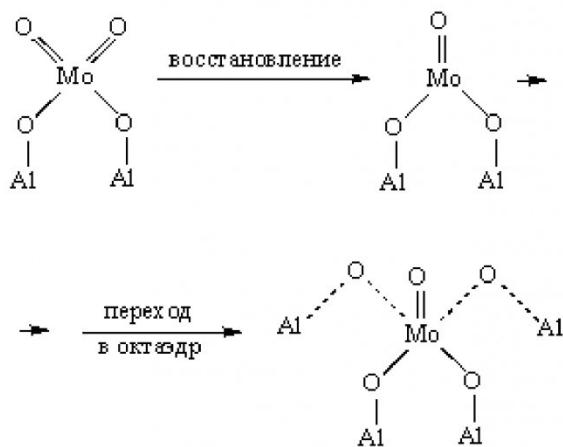


Рис. 1. Механизм восстановления алюмомолибденовых катализаторов, предложенный Массотом [13] и Холлом [20,21]. Римскими цифрами под ионами Mo указаны их формальная степень окисления; \square – анионная вакансия.

OH-групп [22]. С учетом этих данных, уточненная схема восстановления алюмомолибденовых катализаторов в рамках эпитаксиальной модели монослоя представлена на рис. 2 [22]. Однако такой механизм оспаривается в работе Пайена и сотр. [23], согласно которой первой стадией процесса восстановления алюмомолибденовых катализаторов водородом является дегидратация поверхности образцов, а процесс восстановления включает две последовательные стадии: 1) образование соединений Mo(V) в виде структур типа Mo(V)-OH (деформационные колебания которых имеют частоту $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$) и 2) образование соединений Mo(IV) в составе мостиковых структур типа Mo(X)-O-Mo(IV) ($X = V, IV$), которые характеризуются полосой валентных колебаний в области 760 cm^{-1} . Объемная фаза MoO_2 в восстановленных АМ-образцах авторами [23] не была зафиксирована.

Франсен и сотр. [9,24] обнаружили, что при

восстановлении монослоистого АМ-катализатора монослой MoO_3 не разрушается, но наблюдается некоторое его сжатие, которое вызвано тем фактом, что ионы молибдена спариваются с помощью атомов кислорода с изменением координации молибдена:



По расчетам авторов [9], при восстановлении АМ-катализаторов освобождается до 20% поверхности носителя, т.е. формируются «островки» восстановленных структур молибдена; образующиеся при восстановлении ионы Mo^{4+} мигрируют в октаэдрические центры поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]. Такой вывод согласуется с данными Окамото и Иманаки [25], которые обнаружили, что при восстановлении или сульфидировании $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов часть израсходованных на взаимодействие с молибдат-анионами OH-групп регенерировалась, и степень их регенерации возрастила

по мере снижения их частоты поглощения в ИК-спектрах [25]. Более глубокое восстановление алюмомолибденового катализатора (до степеней окисления Mo < 4+) протекает значительно труднее [25].

В олигомерной модели монослоя MoO_3 на поверхности АМ-катализаторов [26] предполагается, что поверхность алюмооксидного носителя покрыта кластерами полианионов типа $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$, образованных, главным образом, октаэдрическими ионами Mo (VI), выстроеннымными в параллельные ряды (в соответствии с расположением OH-групп оксида алюминия, с которыми ионы молибдена реагируют) и соединяющимися между собой с помощью мостиковых атомов кислорода (рис. 3, структура А). При восстановлении атомов молибдена в этих рядах, по мнению Уэйгольда [26], происходит превращение мостиковых μ -оксо-связей (Mo-O-Mo) в μ -гидроксо-связи (рис. 3, структура В), а при последующей дегидратации последних появляются связи металл-металл (Mo-Mo) (рис. 3, структура С). Структуры В-Е на рис. 3 содержат также так называемый «прочно» или «необратимо» адсорбированный водород [13,20,21], локализованный вблизи мостиковых Mo-O-Mo-связей. Относительно низкая концентрация ионов Mo^{5+} в восстановленных алюмомолибденовых катализаторах, определяемая с помощью ЭПР [21,27] свидетельствует о том, что димерные группы из однородных ионов Mo(V)-Mo(V) и Mo(IV)-Mo(IV) образуются с большей вероятностью, чем ионы молибдена со смешанными состояниями окисления. Наличие таких пар ионов Mo(V), обладаю-

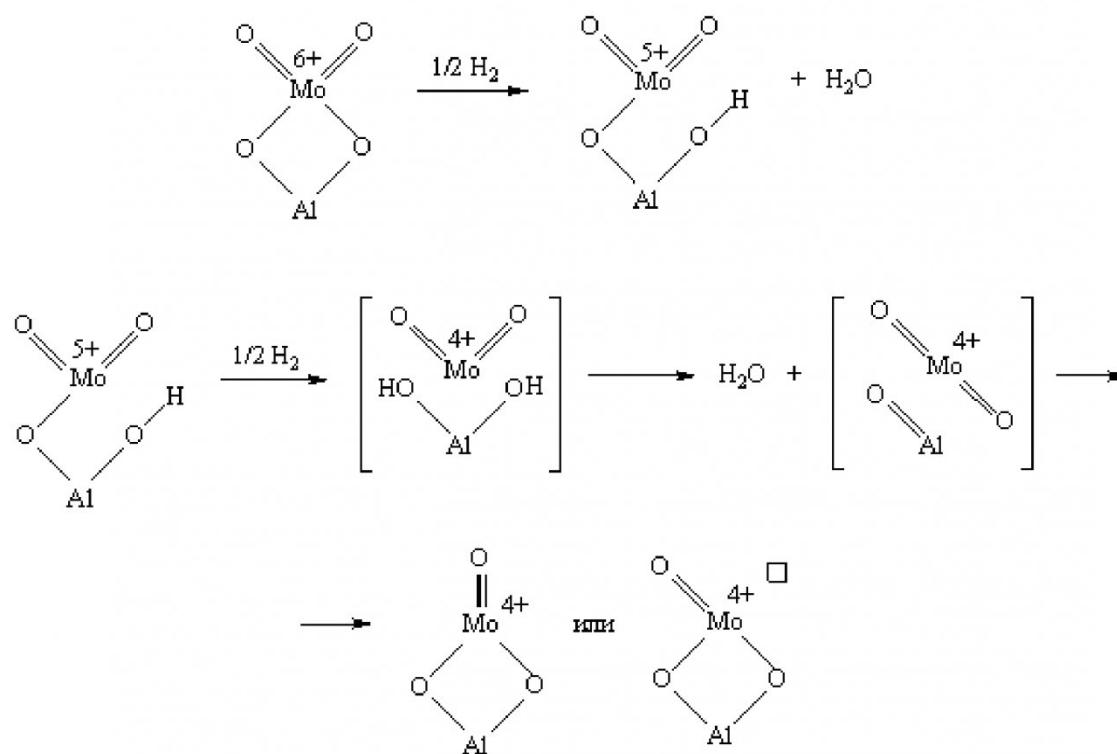


Рис. 2. Уточненная схема восстановления алюмомолибденовых катализаторов в рамках модели эпитаксиального монослоя MoO_3 на поверхности оксида алюминия [22]

щих антиферромагнитными свойствами, как раз и объясняет невозможность детектирования их методом ЭПР-спектроскопии [21]. Причем структура Е на рис. 2 включает как пары димерных групп Mo(V)-Mo(V) и Mo(IV)-Mo(IV), так и атомы «необратимо» адсорбированного водород на каждые

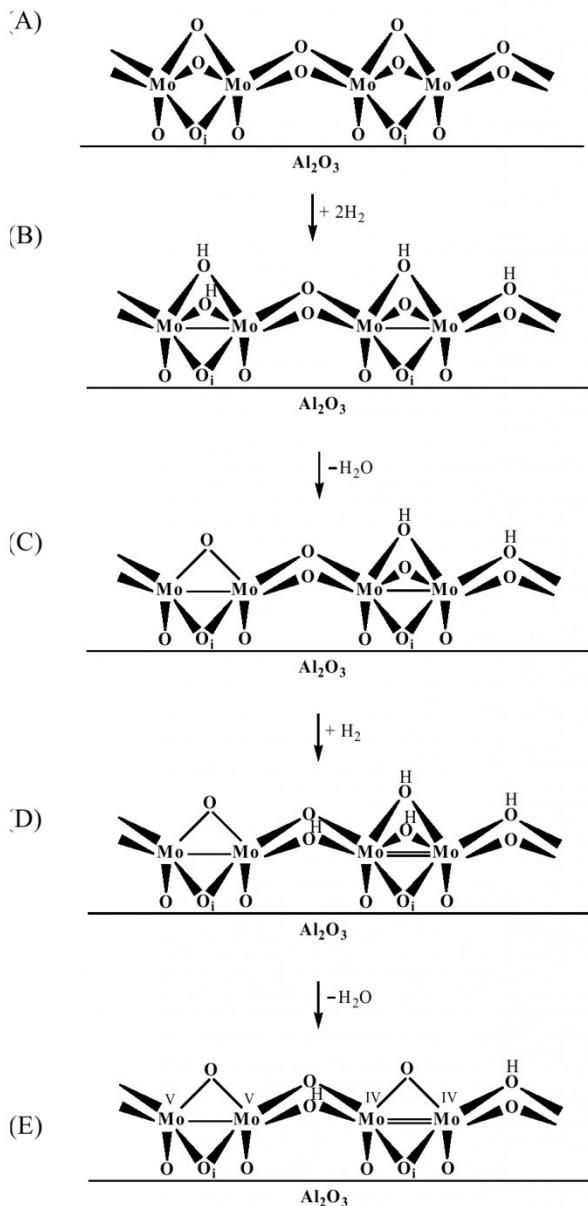


Рис. 3. Реакции гидрирования и дегидратации олигомерного («молиоксидного») монослоя на поверхности алюмомолибденовых катализаторов. Восстановление ионов Mo^{5+} до Mo^{4+} (структуре С → структура D) рассматривается как более медленная стадия по сравнению со стадиями дегидратации и образования ионов Mo^{5+} . Восстановление структуры Е продолжается до полного превращения ионов Mo^{5+} в ионы Mo^{4+} . Для большей ясности атомы Mo (V) в димерных группах восстановленного «молиоксида» соединены одинарной связью, а соответствующие атомы Mo

два атома молибдена.

Если предположить, что при дальнейшем восстановлении структуры Е ионы Mo(V) будут превращаться только в ионы Mo(IV) (без образования более низких степеней окисления молибдена), то при дегидратации восстановленной поверхности отношение «необратимо» адсорбированного водорода на один атом молибдена будет сохраняться на уровне 1/2; такой результат согласуется с экспериментальными данными и Холла и Ло Джакино [21], которые установили, что вышеупомянутое отношение «необратимо» адсорбированного водорода к количеству атомов молибдена на катализаторе было постоянным (чуть ниже 1/2) в широком интервале степеней дегидратации поверхности восстановленного АМ-образца (0,25-0,6 молекул $\text{H}_2\text{O}/1$ атом молибдена) [26].

Состояние ионов молибдена в восстановленных алюмомолибденовых катализаторах

Согласно Грюнерту и др. [28], в ходе термообработки АМ-катализаторов (2-13 вес.% MoO_3) в токе Ar часть шестивалентных ионов Mo, присутствующих в исходных образцах, подвергается восстановлению до ионов Mo (V). Восстановление же в водороде нанесенных на оксид алюминия ионов Mo (VI) при температурах 673-873 К приводит к появлению на поверхности катализаторов смеси ионов молибдена с различными состояниями окисления: Mo (VI), Mo (V), Mo (IV) и Mo (II). А восстановление при температурах выше 900 К добавляет к ним еще и ионы Mo (0).

В образцах, восстановленных при ~ 800 К, распределение этих ионов, полученное авторами [28], отличается от описанного в литературе ранее тем, что вклад ионов Mo (V) не превышает 10%, а также присутствием ионов Mo (II). Когда восстановленные в водороде $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы подвергались затем обработке в токе инертного газа при 973 К, наблюдалось частичное реокисление поверхности образцов [28].

По данным Ямады и др. [29], полученным с помощью РФЭ-спектроскопии, в процессе восстановления $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (8 вес.% Mo) водородом в диапазоне 500-900°C (продолжительность восстановления ~ 2 ч) состояния окисления Mo изменяются от +6 до 0, причем среднее состояние окисления, вычисленное из данных РФЭС для восстановленного катализатора, согласуется со значением, полученным из измерений поглощения O_2 при реокислении образцов. Полученное авторами [29] распределение состояний молибдена в алюмомолибденовых катализаторах в зависимости от температуры их восстановления показано на рис. 4. После восстановления алюмомолибденовых катализаторов при 500°C лишь 18% молибдена присутствует в виде ионов Mo^{6+} ; основная же масса молибдена представлена ионами Mo^{5+} , Mo^{4+} и Mo^{3+} (34, 26 и 22%, соответственно). Концентрация ионов Mo^{4+} и Mo^{3+} достигает

максимального значения при температурах восстановления 530 и 600°C, соответственно, а при более высоких температурах восстановления их содержание уменьшается; при 600°C дополнительно появляются ионы Mo^{2+} , доля которых возрастает до ~ 40% с повышением температуры восстановления от 600 до 700°C. Дальнейший рост температуры восстановления в интервале 700–800°C приводит к падению концентрации ионов Mo^{2+} с ~ 40 до 30% и выходу на некоторый постоянный уровень их содержания в интервале 800–900°C. Металлический молибден (Mo^0) появляется при 750°C; его количество с дальнейшим повышением температуры быстро возрастает, и при 800–900°C основная масса состояний окисления молибдена представлена уже ионами Mo^0 [29].

Спевак и Макинтайр [30] с помощью методов *in situ* и *ex situ* РФЭС и лазерной КР-спектроскопии исследовали поведение тонких пленок нанесенного оксида молибдена (VI) в процессе их восстановления. Восстановление очень тонких (2 нм) аморфных пленок оксида Mo (VI) на пластинке оксида алюминия не приводит к уменьшению степени окисления молибдена. На более толстых (4 нм) пленках после H_2 -обработки были идентифицированы ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$. Наиболее толстые (> 20 нм) кристаллические пленки восстанавливаются до целого ряда состояний окисления молибдена с несколькими оксидными фазами, включающими неоктаэдрические соединения Mo (VI) и MoO_2 (по данным РФЭС). Это контрастирует с восстановительным поведением объемного MoO_3 , где при тех же условиях образуется металлический Mo [30].

Процесс получения и свойства высоковосстановленных (при 950–1000°C) алюмомолибденовых катализаторов исследован также в работах Беруэлла и сотр. [31,32]. В водном окружении поверхность γ -оксида алюминия сильно гидроксилирована и содержит 15 OH-групп (σ -ОН) на 1 нм² (для такой поверхности авторы [31] дают аббревиатуру НА). При термообработке γ - Al_2O_3 в результате конденсации σ -ОН-групп удаляется вода, и образуются поверхностные ионы O^{2-} , а также поверхностные кислородные вакансии. После прогрева при ~ 475°C поверхность частично дегидроксилированного оксида алюминия (PDA) содержит 4 σ -ОН-групп на 1 нм², а после термообработки при 950–1000°C практически полностью дегидроксилированная поверхность оксида алюминия (обозначенная авторами [31] как DA) содержит около 0,12 σ -ОН-групп на 1 нм². DA представляет собой, по-видимому, смесь γ - и δ -оксида алюминия с небольшой потерей удельной поверхности. Высокоочистый алюмооксидный носитель после обработки в H_2 при 950°C становится серым, восстанавливаясь до состава, который можно выразить соотношением $\text{Al}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,0012$ (при этом фазовый состав его представлен смесью γ - и δ - Al_2O_3); он

реокисляется (восстанавливает белую окраску) кислородом при 800°C, но не подвергается реокислению с помощью O_2 при 650°C. Измерения состояний окисления молибдена (по адсорбции O_2 в нескольких импульсах при 500°C) показали, что Mo был практически нульвалентным во всех восстановленных образцах (с 0,9, 5 и 8 вес.% Mo). Интересно, что O_2 при 550°C реокисляет частицы Mo(0) на поверхности высоковосстановленного АМ-катализатора до MoO_3 , но поверхность оксида алюминия при этом остается еще серой, т.е. частично восстановленной; для ее реокисления требуются температуры > 800°C. Среднее значение степени окисления молибдена в катализаторе с 8 вес.% Mo, предварительно обработанном H_2 при 650°C и He при 650°C, было +2+, но после обработки H_2 при 650°C и He при 950°C оно составляло

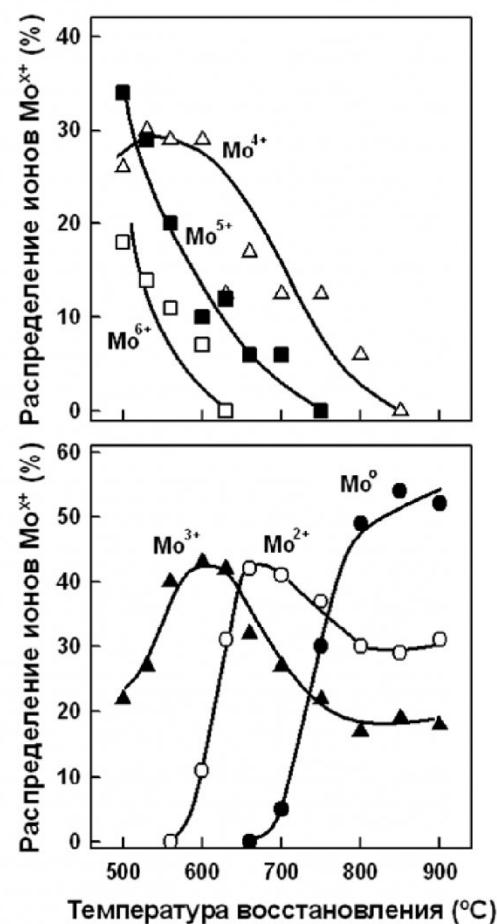


Рис. 4. Распределение состояний окисления молибдена в алюмомолибденовых катализаторах в зависимости от температуры их восстановления [29].

+2,4. Соответствующие значения для 5%-го катализатора были +2,6 и +3,2, а для 0,9%-го – +4,0 и +5,6. По-видимому, эти различия объясняются тем, что в случае больших значений Mo/ σ -ОН частичное окисление Mo σ -ОН-группами при высоких температурах в среде гелия невелико, но степень окисления при 950°C выше, чем при

650°C. Образец MoO₃/HA, обработанный в H₂ при 950°C был исследован с помощью темнополевой трансмиссионной электронной микроскопии. Этот образец состоял из частиц металлического молибдена (электроннодифракционные измерения) с довольно широким диапазоном размеров частиц и

средним диаметром ~ 3 нм. По данным ДТСРСП, расстояния Mo-Mo в них соответствовали значениям, характерным для металлического Mo. Карбид молибдена не был обнаружен в высоковосстановленных АМ-катализаторах, даже синтезированных на основе карбонила молибдена [31,32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксидновандиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 1. Приготовление и фазовый состав окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2006. № 6.2. С.100-108.
2. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксидновандиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 2. Структура поверхностных соединений молибдена в окисленных алюмомолибденовых катализаторах // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1 . С.81-89.
3. *Харлампова Р.Н., Зайдман Н.М., Плясова Л.М., Милова Л.П., Нагаева Л.А., Шкарин А.В.* Дисперсность активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 6. С. 1538-1543.
4. *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.
5. *Chen K.S., Xie S., Bell A.T., Iglesia E.* Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO₃/Al₂O₃ // J. Catal. 2001. V. 198. N 2. P. 232-242.
6. *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.
7. *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.
8. *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.
9. *Fransen T., Van der Meer O., Mars P.* Surface Structure and Catalytic Activity of a Reduced Molybdenum Oxide-Alumina Catalysts. 1. The Adsorption of Pyridine in Relation with Molybdenum Valence // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 19. P. 2103-2107.
10. *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.
11. *Асмолов Г.Н., Крылов О.В.* Изучение процесса восстановления окисномолибденовых катализаторов на основе γ-Al₂O₃ и MgO с помощью спектров диффузного отражения // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 188-193.
12. *Kabe T., Yamada S., Oba M., Miki Y.* State of Reduction and Sulfurization of Mo-Alumina Catalysts // Int. Chem. Eng. 1972. V. 12. N 2. P. 366-372.
13. *Massoth F.E.* Studies of Molybdena-Alumina Catalysts. II. Kinetics and Stoichiometry of Reduction // J. Catal. 1973. V. 30. N 2. P. 204-217.
14. *Jagannathan K., Srinivasan A., Rao C.N.R.* An XPS Study of the Surface Oxidation States of Metals in Some Oxide Catalysts // J. Catal. 1981. V. 69. N 2. P. 418-427.
15. *Giordano N., Castellan A., Bart J.C.J., Vaghi A., Campadelli F.* Structure and Catalytic Activity of MoO₃·Al₂O₃ Systems. II. Solid-State Properties of Reduced Catalysts // J. Catal. 1975. V. 37. N 2. P. 204-214.
16. *Peri J.P.* Computerized Infrared Studies of Mo/Al₂O₃ and Mo/SiO₂ Catalysts // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 9. P. 1615-1622.
17. *Valyon J., Henker M., Wendlandt K.-P.* Dispersity and Reducibility of the Molybdenum Oxide Phase in SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ Supported Molybdena Catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. N 2. P. 265-272.
18. *Ismail H.M., Zaki M.I., Bond G.C., Shukri R.* Temperature-Programmed Reduction of MoO_x/SiO_x and MoO_x/Al₂O₃ Catalysts // Appl. Catal. 1991. V. 72. N 1. P. L1-L12.
19. *Sarrín J., Noguera O., Royo H., Pérez Zurita M.J., Scott C., Goldwasser M.R., Goldwasser J., Houalla M.* Effect of the Preparation Method on the Reducibility of Molybdena-Alumina Catalysts // J. Mol. Catal. A.

1999. V. 144. N 3. P. 441-450.

20. Hall W.K., Massoth F.E. Studies of Molybdena-Alumina Catalysts. III. Hydrogen Retention of Reduced Catalysts // J. Catal. 1974. V. 34. N 1. P. 41-49.
21. 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.
22. 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.
23. Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonelle J.P. Study of the Reduction of $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts by Laser Raman Spectroscopy // J. Mol. Struct. 1986. V. 143. Pt. 6. P. 259-262.
24. 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.
25. Okamoto Y., Imanaka T. Interaction Chemistry between Molybdena and Alumina: Infrared Studies of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Carbon Dioxide on Aluminas Modified with Molybdate, Sulfate, or Fluorine Anions // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 25. P. 7102-7112.
26. Weigold H. The Nature of Molybdenum Oxide Species Mounted on Alumina: An Olygomer Model // J. Catal. 1983. V. 103. N 1. P. 85-98.
27. Abdo S., Clarkson R.B., Hall W.K. Dependence of Molybdenum (V) Electron Paramagnetic Resonance Signals on Temperature // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 21. P. 2431-2432.
28. Grünert W., Stakheev A.Yu., Mörke W., Feldhaus R., Anders K., Shpiro E.S., Minachev K.M. Reduction and Metathesis Activity of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. I. An XPS Investigation of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // J. Catal. 1992. V. 135. N 1. P. 269-286.
29. Yamada M., Yasumaru J., Houalla M., Hercules D.M. Distribution of Molybdenum Oxidation States in Reduced $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. Correlation with Benzene Hydrogenation Activity // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 18. P. 7037-7042.
30. Spevack P.A., McIntyre N.S. A Raman and XPS Investigation of Supported Molybdenum Oxide Thin Film. I. Calcination and Reduction Studies // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 42. P. 11020-11030.
31. Burwell R.L., Jr., Chung J.-S. Highly Reduced $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 55. NN 1-2. P. 381-390.
32. Chung J.-S., Zhang J.P., Burwell R.L., Jr. Highly Reduced $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. I. Characterization // J. Catal. 1989. V. 116. N 2. P. 506-518.
33. Sárdi A. Contributions to the Reduction of Molybdenum Trioxide. II. Appearance of Oxide Phases between Molybdenum Trioxide and Molybdenum Dioxide during Reduction of Molybdenum Trioxide by a Flowing Gas Mixture Containing Hydrogen and Water // Acta Chim. Hung. 1963. V. 39. N 2. P. 145-160.
34. Василев Хр., Пенчева Т. О кинетике и механизме восстановления трехокиси молибдена // Хим. и индустрия (НРБ). 1970. Т. 42. № 5. С. 202.
35. Джалилова Ф.Ф., Нурсеитова Т.Э., Мирзарахимов М.С. Изучение кинетики восстановления компактных окислов // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. Ташкент. политехн. ин-та. 1979. № 290. С. 56-61.

□ 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