

УДК 542.464:544.478.01

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ (Na<sub>2</sub>O)-NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ВОЗДУХЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Я. Петров<sup>1</sup>, Б.Г. Трясунов<sup>2</sup>

*Установлено, что в присутствии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> фазовые переходы в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ → δ, θ), наблюдаемые в чистом алюмооксидном носителе при T > 900 °С, происходят уже в области 700-900 °С. Образование и последующее разложение AlVO<sub>4</sub> в этом интервале температур способствует формированию α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение NiO в состав V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов подавляет минерализующее воздействие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на фазовые переходы в оксиде алюминия и стабилизирует структуру шпинельной решетки алюмооксидного носителя.*

*Ключевые слова: термическая стабильность, фазовый состав, (Na<sub>2</sub>O)-NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы, алюмооксидный носитель, термообработка.*

Каталитические системы на основе нанесенных на оксид алюминия смешанных оксидов никеля (II) и ванадия (V) известны как весьма эффективные катализаторы для целого ряда промышленно важных реакций: гидрирование СО [1], риформинг метана с помощью СО<sub>2</sub> [2], гидропереработка фракций сырого бензола [3], окислительное дегидрирование углеводородов [4,5]. Нами было показано [6-8], что эти системы проявляют также высокую активность в процессах неокислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов (этилбензола, этилтолуолов). Данные процессы протекают при относительно высоких температурах (~ 600-650 °С), причем стабильность работы используемых в них катализаторов в значительной степени зависит от того влияния, которое оказывают нанесенные компоненты на фазовый состав и текстуру алюмооксидного носителя. Известно [9-15], что МоО<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, обладающие минерализующими свойствами, способствуют ускорению фазовых превращений γ-оксида алюминия в высокотемпературные δ-, θ- и α-модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что одновременно сопровождается интенсивным спеканием частиц катализатора, потерей его поверхности и соответственно каталитической активности. С другой стороны, оксиды никеля (II) [9,10,14], кобальта (II) [12] и хрома (III) [9,10,15] могут оказывать стабилизирующее влияние на фазовый состав частиц оксида алюминия и препятствуют резким изменениям их текстуры. В настоящей работе методами рентгенографии и дериватографии исследовано влияние температуры прокаливания на процессы структуро- и фазообразования в

NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (AlVNi) и Na<sub>2</sub>O-NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системах (AlVNiNa).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые каталитические системы состава (0-2%)Na<sub>2</sub>O-(0-5%)NiO-(0-10%)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовились методом последовательной пропитки (по влагоемкости) промышленного γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А – 64, S<sub>уд</sub> = 200 м<sup>2</sup>/г) растворами рассчитанных количеств NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с последующими сушкой (120 °С, 4 ч) и прокаливанием (600 °С, 6 ч) полученных импрегнатов на воздухе после нанесения каждого компонента. При пропитке оксида алюминия солями активных компонентов ванадий всегда наносился в первую очередь, а натрий – в последнюю. Часть из полученных образцов была также прокалена на воздухе (6 ч) при температурах 800 и 1000 °С.

Дериватограммы синтезированных катализаторов регистрировались на дериватографе Q-1500D (MOM, Венгрия) в интервале температур 20-1000 °С (линейная скорость нагрева – 10 °С/мин; навеска образца – 0,5-0,7 г; в качестве эталона сравнения использовался прокаленный при 1200 °С α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов был выполнен на дифрактометре HZG-4,0 (Германия). Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного CuK<sub>α</sub>-излучения (Ni-фильтр); ускоряющее напряжение составляло 30-35 кВ; ток на трубке – 10-20 мА. При проведении фазового анализа и идентификации образующихся соединений,

полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) и интенсивностей рентгеновских рефлексов ( $I/I_0$ ) сопоставлялись с известными табличными данными (американская база рентгенометрических данных ICDD PDF-2 Database [16]).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выполненных исследований представлены на рис. 1-2 и в табл. 1-2.

На рис. 1 приведены типичные дериватограммы высушенных и прокаленных алюмованадиевых (AIV), алюмоникелевых (AlNi) и алюмоникельванадиевых систем. На всех термограммах высушенных при 120°C образцов проявлялись эндоэффекты с потерей массы в области 100-150 и 200-250°C, обусловленные соответственно удалением адсорбированной воды и разложением нанесенных солей активных компонентов. После прокаливания при 600°C эндотермы, связанные с разложением солей, исчезали. Кроме того, в случае алюмованадиевых и алюмоникельванадиевых катализаторов фиксировались также экзоэффекты без потери массы в области ~ 775-795 и ~ 900-915°C. Анализ фазового состава образцов, подвергнутых температурно-программированному нагреву до температур начала и завершения наблюдаемых термических процессов, отражаемых на термограммах, показал (табл. 1), что первый экзотерм с максимумом при ~ 775-795°C следует отнести к образованию объемной фазы ванадата алюминия из поверхностных оксидованадиевых структур; этот эффект не может быть связан с образованием  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку данная фаза формируется и в присутствии  $\text{Na}_2\text{O}$  (AIVNa-система), который подавляет образование  $\text{AlVO}_4$  (табл. 1). Дальнейшее повышение температуры нагрева приводит к исчезновению сигналов от  $\text{AlVO}_4$  и появлению рефлексов от  $\text{V}_2\text{O}_5$  (в случае AIV-катализатора) или  $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (в случае AIVNi-образца). Одновременно с этим формируются фазы  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1). Второй экзотерм с максимумом при ~ 900-915°C, интенсивность которого в прокаленном при 600°C  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -образце резко падала, по-видимому, связан с образованием фаз  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогичные экзоэффекты в области 700-900 и 900-1000°C наблюдаются также на дериватограммах родственных по природе монослойных алюмомолибденовых и алюмомолибденхромовых систем (образование объемных фаз молибдатов и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [15,17]. Нагретый до 1000°C исходный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  пре-

вращался в  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но в присутствии 5% NiO его фазовое состояние не менялось; фазовый состав носителя в нагретом до 1000°C AIV-образце представлял собой смесь  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тогда как в случае AIVNi-катализатора после такого нагрева еще сохранялась исходная фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

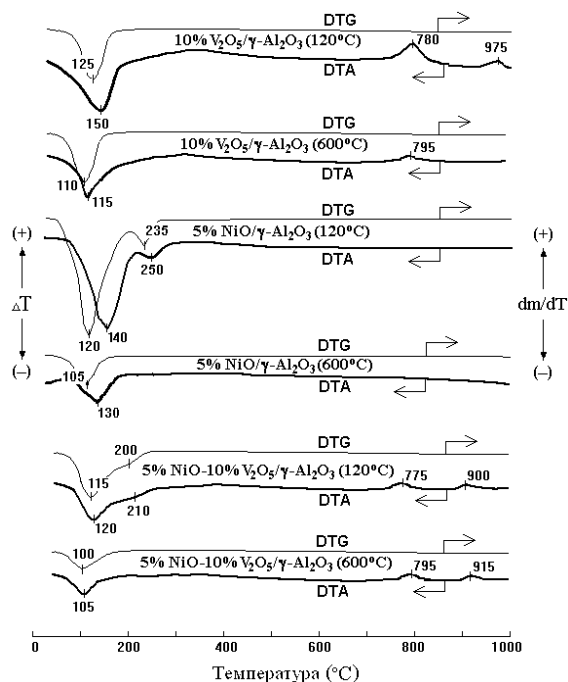


Рисунок 1 - Дериватограммы высушенных при 120°C (4 ч) прокаленных при 600°C (6 ч):  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{NiO}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов (скорость нагрева - 10°C/мин)

Результаты рентгенофазового анализа AIVNi- и AIVNiNa-катализаторов и составляющих их подсистем, прокаленных при фиксированных температурах (600, 800 и 1000°C), приведены на рис. 2 и в табл. 2. Как и при термопрограммированном нагреве, присутствие  $\text{V}_2\text{O}_5$  в составе исследуемых катализаторов существенно ускоряет превращение  $\gamma$ -оксида алюминия в  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; указанные высокотемпературные модификации оксида алюминия появляются после прокаливания AIV- и AIVNa-систем на воздухе уже при 800°C, причем алюмооксидный носитель AIV-катализатора с 10%  $\text{V}_2\text{O}_5$  после прокаливания при 1000°C состоял только из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, на рентгенограммах алюмованадиевого образца, прокаленного при 800 и 1000°C, присутствовали также рефлексы от объемной фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $d/n \sim 5,77; 4,38$  и  $3,41 \text{ \AA}$  [JCPDS 411426]) (рис. 2, в).

Таблица 1 - Фазовый состав высушенных (120°C, 4 ч) катализаторов, подвергнутых температурно-программированному нагреву на воздухе (10°C/мин) до температур начала и окончания экзотермических процессов в области 700-1000°C

Катализатор	$T_{700-900}^{\max}$ (°C) <sup>b</sup>	$T_{900-1000}^{\max}$ (°C) <sup>b</sup>	$T_{\text{end}}$ (°C) <sup>c</sup>	Фазовый состав
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	750 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	780	975	750 820 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; AlVO <sub>4</sub> $\theta\text{-} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2% Na <sub>2</sub> O-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	750 820	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-} + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
5% NiO-10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	775	900	750 820 1000	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlVO <sub>4</sub> $\gamma\text{-} + \theta\text{-} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

<sup>a</sup> Температура максимума экзотермического эффекта, наблюдаемого на термограммах в области ~ 700-900°C.

<sup>b</sup> Температура максимума экзотермического эффекта, наблюдаемого на термограммах в области ~ 900-1000°C.

<sup>c</sup> Конечная температура температурно-программированного нагрева образцов.

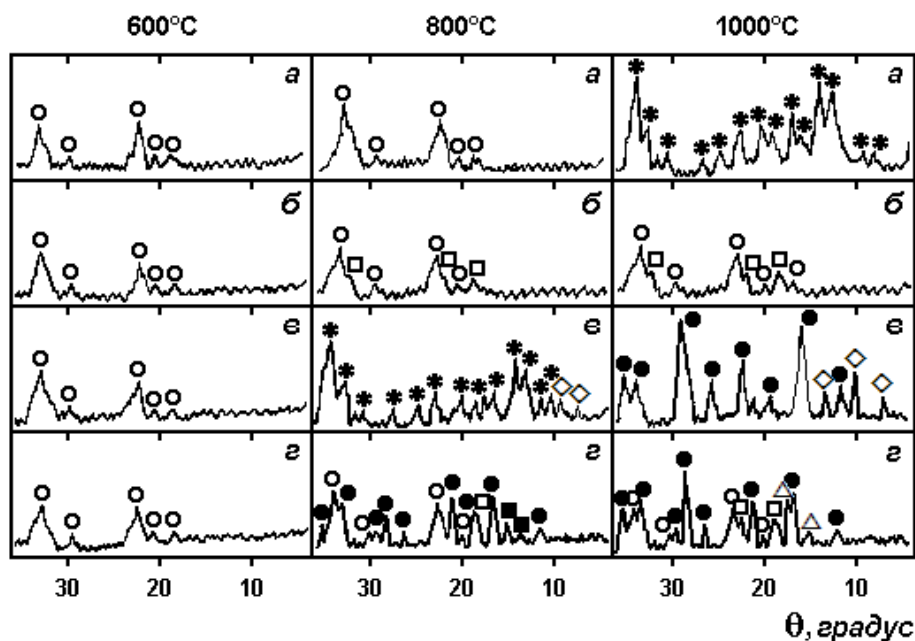


Рисунок 2 - Рентгенограммы образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а), 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б), 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (е), 5% NiO-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (з), прокаленных при различных температурах в течение 6 ч:  
 ○ -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; \* -  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ● -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; □ - NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ■ - Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; △ - Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ◇ - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Выделение  $V_2O_5$  в отдельную фазу после прокаливания AIV-образцов при  $T = 800$  и  $1000^\circ\text{C}$  может быть связано как с разложением термически нестабильного ванадата алюминия [18,19], так и с резким падением поверхности алюмооксидного носителя вследствие протекающих фазовых превращений в  $Al_2O_3$ . Введение оксида никеля (II), напротив, тормозит процессы фазовых превращений в  $Al_2O_3$ . Так, нанесение уже 1 масс.% NiO на оксид алюминия приводит к сохранению структуры алюмооксидного носителя в  $\gamma$ -

форме даже после прокаливания образца при  $1000^\circ\text{C}$ , когда чистый оксид алюминия переходит в  $\theta$ -фазу (рис. 2, а и табл. 2). Вместе с тем, увеличение температуры прокаливания до 800 и  $1000^\circ\text{C}$  способствует также образованию  $NiAl_2O_4$  в алюмоникелевых системах (рис. 2, б и табл. 2). Однако, в присутствии оксида ванадия (V), стабилизирующее воздействие оксида никеля (II) на структуру алюмооксидного носителя наблюдается лишь в образцах с ~ 5 масс.% NiO.

Таблица 2 - Фазовый состав алюмооксидного носителя в некоторых AIVNi- и AIVNiNa-катализаторах и составляющих их подсистемах, прокаленных при различных температурах

Содержание (масс.%)				Фазовый состав $Al_2O_3$ при температуре ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>*</sup>		
$Al_2O_3$	$V_2O_5$	NiO	$Na_2O$	600	800	1000
Образцы без щелочного промотора						
100	0	0	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\theta$ - $Al_2O_3$
99	0	1	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$
95	0	5	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$
90	10	0	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\theta$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$
89	10	1	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\theta$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$
85	10	5	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - + $\alpha$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - + $\gamma$ - $Al_2O_3$
Образцы с 2 масс.% $Na_2O$						
98	0	0	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\theta$ - + $\alpha$ - $Al_2O_3$
97	0	1	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - + $\alpha$ - $Al_2O_3$
93	0	5	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$
88	10	0	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - + $\gamma$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$
87	10	1	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - + $\alpha$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$
83	10	5	2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$ + следы $\alpha$ - $Al_2O_3$	$\alpha$ - $Al_2O_3$

Фазы приведены в порядке уменьшения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

Это проявляется в сохранении или повышенном содержании низкотемпературной модификации оксида алюминия ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) после термообработки AIVNi- и AIVNiNa-катализаторов соответственно при 800 и  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 2, з, и табл. 2).

На рентгенограммах AlNi- (рис. 2, б) и AIVNi-образцов (рис. 2, з), прокаленных при 800 и  $1000^\circ\text{C}$ , регистрировались рефлексы  $NiAl_2O_4$  ( $d/n \sim 2,43$ ; 2,01 Å [JCPDS 100339]), но присутствовали также и линии фаз  $Ni_2V_2O_7$  ( $d/n \sim 2,88$ ; 3,00 Å [JCPDS 380285]) и  $Ni_3(VO_4)_2$  ( $d/n \sim 2,51$ ; 2,98 Å [JCPDS 370353]). Добавка  $Na_2O$  к AIV- и AIVNi-системам способствовала некоторой стабилизации структуры  $\gamma$ -фазы алюмооксидного носителя. Особенно это было заметно в случае AIVNiNa-образца с 5 масс.% NiO, где после прокаливания при  $800^\circ\text{C}$  носитель практически полностью сохранял исходную структуру  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Но, параллельно с этим, введение  $Na_2O$ , возможно, ускоряет также фазовый переход  $\theta$ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - $Al_2O_3$ , т.к. в большинстве исследованных нами Na-содержащих AlNi-, AIVNi- и AIVNiNa-

систем  $\theta$ -фаза оксида алюминия не была обнаружена (табл. 2).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что в присутствии  $V_2O_5$  фазовые переходы в  $\gamma$ - $Al_2O_3$  ( $\gamma \rightarrow \delta, \theta$ ), наблюдаемые в исходном носителе при  $T > 900^\circ\text{C}$ , происходят уже в области  $700$ - $900^\circ\text{C}$ . Однако введение NiO в состав  $V_2O_5/\gamma$ - $Al_2O_3$ -композиций замедляет эти фазовые переходы. Ингибирующее влияние оксида никеля (II) на указанные процессы, с одной стороны, можно объяснить тем, что NiO связывает избыток минерализатора –  $V_2O_5$ , образуя при взаимодействии с ним термически более стабильные ванадаты никеля (см. табл. 1 и рис. 2), а с другой стороны – тем, что NiO при умеренных температурах прокаливания ( $500$ - $600^\circ\text{C}$ ) способен также достаточно сильно взаимодействовать с оксидом алюминия с образованием нестехиометрической  $NiAl_2O_4$ -подобной фазы [20,21], которая в виде тонкой двумерной пленки покрывает поверхность частиц алюмооксидного носителя и препятствует диффузии ионов алюминия



[20]. При высоких температурах прокаливания ( $> 600^{\circ}\text{C}$ ) эта пленка кристаллизуется в объемный  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [20,21], что согласуется с результатами настоящей работы (см. рис. 2). Ранее в работах [12,14,15] отмечалось, что оксиды кобальта (II), никеля (II) и хрома (III) стабилизируют структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (соответственно в алюмокобальтмолибденовых, алюмоникельмолибденовых и алюмомолибденхромовых системах) даже в присутствии  $\text{MoO}_3$ , обладающем минерализующими свойствами. По-видимому, аналогичная картина наблюдается и в случае  $\text{AlVNi}$ -катализаторов, где в качестве минерализующего агента выступает оксид ванадия (V), а в качестве стабилизирующего – оксид никеля (II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karaselçuk R., İnci İşli A., Aksoylu A.E., Önsan Z.İ. CO Hydrogenation over Bimetallic Nickel-Vanadium Catalysts // *Appl. Catal. A*. 2000. V. 192. N 2. P. 263-271.
2. Valentini A., Carreno N.L.V., Probst L.F.D., Lisboa-Filho P.N., Schreiner W.H., Leite E.R., Longo E. Role of Vanadium in Ni:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane // *Appl. Catal. A*. 2003. V. 255. N 1-2. P. 211-220.
3. Бяков А.Г., Зубицкий Б.Д., Трясунов Б.Г., Петров И.Я. Поликомпонентный катализатор для переработки фракций бензола // *Кокс и химия*. 2009. № 5. С. 27-30.
4. Juárez López R., Godjajeva N.S., Cortés Corberán V., Fierro J.L.G., Mamedov E.A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Supported Vanadium-Containing Oxides // *Appl. Catal. A*. 1995. V. 124. N 2. P. 281-296.
5. Zhaorigetu B., Li W., Xu H., Kieffer R. Correlation between the Characteristics and Catalytic Performance of Ni-V-O Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane // *Catal. Lett*. 2004. V. 94. N 1-2. P. 125-129.
6. Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И. Получение мезитилена и псевдокумола из ароматических C<sub>9</sub>-фракций различного происхождения // *Кокс и химия*. 1987. № 8. С. 33-35.
7. Petrov I.Y., Zolotaryov O.V., Tryasunov B.G. Dehydrotreatment of Coal-Derived C<sub>9</sub>-Aromatics to Obtain Mesitylene // *Prospects for Coal Science in the XXIst Century (Coal Science'99): Proc. 10th Int. Conf. on Coal Sciences, Taiyuan, Shanxi, People's Republic of China, September 12-17, 1999* (B.Q. Li and Z.Y. Liu, Eds.). Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press, 1999. V. 2. P. 985-988.
8. Петров И.Я., Золотарев О.В., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г. Влияние химического состава и степени восстановления ненанесенных и нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  никельванадиевых катализаторов на их активность в реакции дегидрирования этилбензола // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та*. 2010. № 3. С. 104-113.
9. Куркова Н.С., Кацобашвили Я.Р., Акчурина Н.А. Влияние активных компонентов на скорость фазовых превращений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя алюмоокисных катализаторов // *Ж. прикл. химии*. 1973. Т. 46. № 5. С. 1002-1007.
10. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С., Сафонова В.Ф., Бухтенко О.В., Филиппова М.А. О стабильности структурно-механических свойств катализаторов на основе окиси алюминия, содержащих минерализующие и стабилизирующие окислы // *Химия и технол. топлив и масел*. 1975. № 11. С. 15-19.
11. Gauguin R., Graulier M., Papee D. Thermally Stable Carriers // *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants*. – Washington D.C., 1975. P. 147-160.
12. Ratnasamy P., Mehrotra R.P., Ramaswamy A.V. Interaction between Active Components and Support in Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems // *J. Catal.* 1974. V. 32. N 1. P. 63-71.
13. Srinivasan R., Liu H.-C., Weller S.W. Sintering of "Shell" Molybdena-Alumina Catalysts // *J. Catal.* 1979. V. 57. N 1. P. 87-95.
14. Сидельковская В.Г., Абрамкина Н.П., Сурин С.А., Семенова Е.С., Лихова З.Н., Калико М.А., Нефедов Б.К. Исследование методом дериватографии алюмоникельмолибденовых катализаторов гидрогенизационных процессов нефтепереработки // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 4. С. 986-990.
15. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Формирование фазового состава и термическая стабильность (Na<sub>2</sub>O)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та*. 2012. № 5. С. 94-106.
16. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1997.
17. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Формирование объемной фазы молибдата алюминия при термopреращениях оксо-комплексов Mo (VI) на поверхности MoO<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та*. 2012. № 5. С. 94-106.
18. El-Shobaky G.A., El-Barawy K.A., Abdalla F.H.A. Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Thermochim. Acta*. 1985. V. 96. N 1. P. 129-137.
19. Abdalla F.H.A., El-Shobaky G.A., Hassan N.A. Effect of Sodium Oxide Doping on Solid-Solid Interactions between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Therm. Anal.* 1996. V. 47. N 6. P. 1777-1785.
20. Heracleous E., Lee A.F., Wilson K., Lemonidou A.A. Investigation of Ni-Based Alumina Supported Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: Structural Characterization and Reactivity Studies // *J. Catal.* 2005. V. 231. N 1. P. 159-171.
21. Burggraf L.W., Leyden D.E., Chin R.L., Hercules D.M. Photoacoustic Spectroscopy Study of Metal-Support Interactions in Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts // *J. Catal.* 1982. V. 78. N 2. P. 360-379.