

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



на правах рукописи

Никифоров Александр Игоревич

**Физико-химические и каталитические свойства промотированных
Мо-оксидных систем в метатезисе низших олефинов**

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Попов Андрей Геннадиевич

МОСКВА – 2023

Содержание

Введение	4
1. Обзор литературы	10
1.1. Реакции метатезиса	10
1.1.1. Общие представления о реакциях метатезиса.....	10
1.1.2. Промышленные процессы с участием метатезиса олефинов	13
1.2. Термодинамика процесса метатезиса пропилена	18
1.3. Механизм кросс-метатезиса на гетерогенных катализаторах	20
1.4. Катализаторы метатезиса низших олефинов.....	24
1.5. Структура нанесённого катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	25
1.6. Кинетика метатезиса олефинов на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	32
1.7. Механизм образования каталитически активных центров	32
1.8. Структура носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
1.9. Промоторы для систем на основе Al_2O_3	43
1.10. Системы MoO_3 /цеолит в метатезисе низших олефинов.....	46
1.11. Выбор направлений и методов исследования	48
2. Экспериментальная часть	49
2.1. Используемые реагенты	49
2.2. Синтез промотированных катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	49
2.3. Синтез катализаторов $\text{MoO}_3/\text{MFI}(\text{SPP})$	50
2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов.....	51
3. Результаты и их обсуждение	60
3.1. Синтез и физико-химический анализ катализаторов на основе Al_2O_3	60
3.1.1. Структура синтезированных катализаторов.....	60
3.1.2. Химический состав синтезированных катализаторов	68
3.1.3. Кислотные свойства синтезированных катализаторов.....	69
3.2. Каталитические свойства синтезированных образцов	81
3.2.1. Отработка методики предобработки катализатора.....	81
3.2.2. Каталитические свойства модифицированных систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	86
3.2.3. Действительно ли важны кислотные центры Брэнстеда?.....	91
3.2.4. Катализатор метатезиса на цеолитном носителе	96

3.2.5. Перспективы применения разработанных катализаторов в промышленности.....	98
4. Заключение	100
5. Список сокращений и условных обозначений.....	102
6. Список литературы	103
7. Приложение.....	118

Введение

Актуальность работы

Мировые потребности в низших олефинах: этилене, пропилене, бутиленах, возрастают с каждым годом. Одним из способов увеличения производства более маржинальных продуктов из менее ценных непредельных углеводородов является широко используемый процесс каталитического метатезиса. Так, из этилена и бутилена-2 возможно получение более ценного пропилена, однако при изменении мировой конъюнктуры или цен на сырьё процесс можно вести в обратном направлении с получением этилена и бутиленов из пропилена.

В мире (в т.ч. в России на территории ПАО "Нижнекамскнефтехим") успешно функционирует множество промышленных установок, в основе которых лежит реакция метатезиса низших олефинов. В настоящее время в качестве катализаторов данного процесса в промышленности используются композиции, которые были внедрены более полувека назад, а именно: WO_3/SiO_2 с добавками MgO (процесс «Olefins Conversion Technology») и MoO_3/Al_2O_3 (процесс «Shell Higher Olefin Process»). Из-за высокой промышленной значимости метатезиса олефинов научное сообщество интенсивно пытается модернизировать существующие катализаторы или же создать принципиально новые системы. Прогрессу в разработке более совершенных катализаторов метатезиса препятствуют явные пробелы в научных знаниях, начиная от непонимания всей полноты факторов, влияющих на формирование каталитически активных центров, и заканчивая неопределённостью в механизмах протекания отдельных стадий процесса.

Установленные в работе взаимосвязи между структурой промотированных молибденоксидных систем и их свойствами в реакции метатезиса пропилена могут послужить основой для создания нового поколения высокоактивных катализаторов метатезиса низших олефинов. Это в значительной степени обуславливает актуальность данной работы.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в установлении влияния промоторов на физико-химические свойства Mo -содержащих катализаторов метатезиса низших

олефинов и разработке способов повышения их активности. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Предложить промоторы, введение которых позволило бы увеличить каталитическую активность систем на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе низших олефинов;
- 2) Установить влияние промоторов на физико-химические свойства системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 3) Определить каталитические свойства промотированных систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции метатезиса пропилена;
- 4) Установить влияние кислотности катализаторов на формирование активных центров и протекание реакции метатезиса пропилена;
- 5) Разработать способ повышения активности катализаторов метатезиса низших олефинов.

Объект исследования

Объектами исследования являются катализаторы на основе оксида молибдена (VI), нанесённого на промотированный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве промоторов использовали добавки состава $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4HF_2 и H_3BO_3 . Также в работе были использованы системы на основе оксида молибдена (VI), нанесённого на цеолиты структурного типа MFI, которые были получены в ходе гидротермального синтеза.

Предмет исследования

Предметом исследования являются физико-химические и каталитические свойства исследуемых систем в реакции метатезиса пропилена.

Методология и методы исследования

Структура, состав и свойства синтезированных каталитических систем были исследованы с использованием широкого комплекса физико-химических методов анализа: порошковой рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, температурно-программированной десорбции аммиака, спектроскопии ЯМР твёрдого тела, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ*, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии *in situ*, адсорбированных

молекул CO, пиридина и его алкилзамещённых производных. Для интерпретации колебательных спектров и оптимизации структуры катализаторов проводили квантово-химические расчёты в рамках теории функционала электронной плотности. Каталитические свойства созданных систем были определены в реакции метатезиса пропилена в лабораторной проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора.

Научная новизна

Установлено влияние промотирующих добавок $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4HF_2 , H_3BO_3 на физико-химические свойства и каталитическую активность систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе пропилена. Показано, что при модифицировании носителя катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ добавками NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_3BO_3 происходит кратное увеличение конверсии пропилена в реакции метатезиса. Селективность по целевым продуктам – этилену и бутиленам – для всех каталитических систем остаётся на высоком уровне: более 92 мол. %. Определено, что промотирующий эффект использованных добавок заключается главным образом в изменении кислотных свойств носителя.

С помощью комплекса физико-химических методов анализа показана определяющая роль сильных брэнстедовских кислотных центров в каталитическом поведении молибденсодержащих систем в ходе метатезиса пропилена. Была установлена корреляция между увеличением концентрации данных центров и возрастанием каталитической активности промотированных образцов.

Из результатов по селективному отравлению кислотных центров Брэнстеда катализатора 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридином сделан однозначный вывод о формировании каталитически активных металл-карбеновых частиц с участием именно брэнстедовских, но не льюисовских кислотных центров на поверхности катализатора.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что установленные в ходе данного исследования закономерности могут быть использованы для создания нового поколения катализаторов метатезиса низших олефинов, проявляющих высокую активность при низких температурах.

Практическая значимость результатов определяется тем, что в ходе работы был разработан катализатор метатезиса пропилена, который позволил увеличить конверсию субстрата в 1,6 раза по сравнению с классическими, немодифицированными системами $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Обработка поверхности оксида алюминия гидрофторидом аммония приводит к преимущественному замещению терминальных гидроксильных групп на фтор, причём сила Льюисовских кислотных центров и гидроксильных групп носителя возрастает;

2) Модификация кислотных свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработкой NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_3BO_3 приводит к значительному увеличению каталитической активности систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе пропилена;

3) Увеличение конверсии в реакции метатезиса пропилена коррелирует с ростом концентрации сильных Брёнстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов;

4) Формирование центров, активных в метатезисе пропилена, происходит при взаимодействии субстрата с Брёнстедовскими, но не Льюисовскими кислотными центрами на поверхности катализатора;

5) Высокоселективный промотированный катализатор метатезиса олефинов обеспечивает конверсию пропилена в 1,6 раза выше по сравнению с классическими, немодифицированными системами $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Степень достоверности

Достоверность представленных в работе результатов обеспечена применением комплекса современного научно-технического оборудования, позволяющего провести надежное сопоставление физико-химических данных о нанесённых катализаторах и их каталитических свойств в реакции метатезиса пропилена. Результаты работы прошли рецензирование со стороны коллег-исследователей, запатентованы и опубликованы в российских и международных журналах, что подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов и обоснованность их интерпретации.

Публикации и сведения об апробации результатов исследований

Основное содержание работы в полной мере изложено в 4 публикациях (общим объёмом 5 условных печатных листов), из них 3 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «физическая химия» и 1 патент РФ на изобретение:

1. **Никифоров, А.И.** Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена / **А.И. Никифоров**, Е.А. Чесноков, И.А. Никифоров, А.Г. Попов, К.И. Маслаков // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 390–397. (ИФ РИНЦ 0,385 RSCI)
2. **Nikiforov, A.I.** Promoting effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyts fluorination on their reactivity in propylene metathesis / **A.I. Nikiforov**, A.G. Popov, E.A. Chesnokov, I.I. Ivanova // Journal of Catalysis. – 2022. – V. 415. – P. 58–62. (JIF 7,3 WoS)
3. **Nikiforov, A.I.** Effect of support treatment with modifiers, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and H_3BO_3 , on the catalytic properties of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in propylene metathesis / **A.I. Nikiforov**, E.A. Chesnokov, A.G. Popov, I.A. Nikiforov, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2023. – V. 63. – № 3. – P. 219–225. (JIF 1,4 WoS)
4. Патент 2782893 РФ. Способ приготовления катализатора метатезиса низших олефинов, катализатор и его применение. № 2782893: заявлен 29.11.2021: опубликован 11.07.2022 / **А.И. Никифоров**, А.Г. Попов, Е.А. Чесноков, И.И. Иванова. – 16 с.

Основные результаты работы соискатель представил на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2020 и 2022 гг., Москва).

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели, задач и составлении программы исследований, подготовил и провёл синтез каталитических систем на основе Al_2O_3 , выполнил все каталитические эксперименты, провёл значительную часть экспериментов по определению физико-химических свойств материалов. Автору принадлежит ключевой вклад в получении, обработке, интерпретации и обсуждении данных всех физико-химических методов, квантово-химических расчётов и каталитических результатов. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является

определяющим и составляет от 60 до 80 %. Исследование структурных, текстурных и кислотных свойств катализаторов, квантово-химические расчёты, а также интерпретацию полученных результатов автор проводил совместно с научным руководителем А.Г. Поповым, а также с Е.А. Чесноковым, Д.С. Засухиным, И.А. Касьяновым, К.И. Маслаковым и А.В. Боченковой.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных в работе сокращений, списка цитируемой литературы, а также приложения.

Материал изложен на 124 страницах машинописного текста, проиллюстрирован 76 рисунками и 16 таблицами. Библиографический указатель включает в себя 144 цитированные работы.

1. Обзор литературы

1.1. Реакции метатезиса

Различные вариации реакции метатезиса в наши дни являются одними из самых важных и полезных химических превращений. Исследования данного процесса уже давно вышли за пределы областей физической и металлоорганической химии. Для ученых, работающих в таких областях химии, как: органической, медицинской, химии полимеров и др. реакции метатезиса стали делом обыденным и привычным. Опишем подробнее, какие химические реакции скрываются за термином «метатезис», в чём их сходства и различия.

1.1.1. Общие представления о реакциях метатезиса

Термин «метатезис» (в русскоязычной литературе применяют также равнозначные по смыслу термины: «диспропорционирование», «дисмутация», «переалкилидирование») произошёл от греческих слов «мета» (изменение) и «тезис» (положение). За данным определением скрывается большое разнообразие химических реакций [1] (Рис. 1).

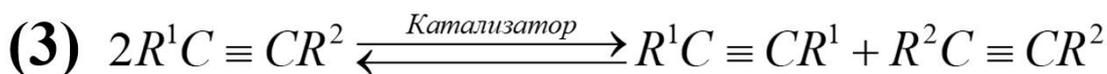
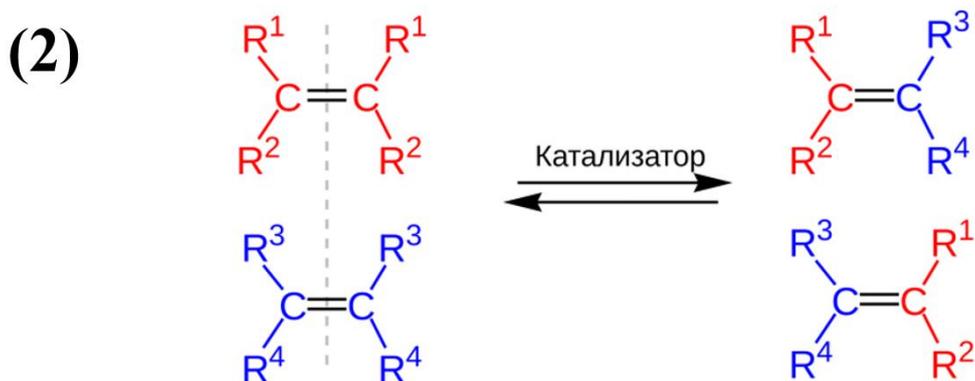
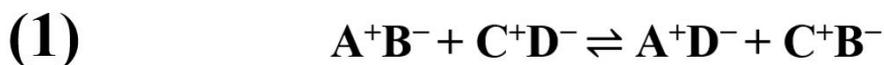


Рисунок 1. Многообразие реакций метатезиса [1]

В общем случае реакцией метатезиса может быть названа и реакция обмена ионами в растворе, содержащем две пары ионов, и реакция перераспределения заместителей при

двойных связях олефинов, и реакция перераспределения заместителей при тройных связях ацетиленовых углеводородов. Процесс метатезиса полагают обратимым и путём смещения равновесия можно направить его протекание в сторону желаемых продуктов.

Чаще прочих вариантов при слове «метатезис» возникают ассоциации, связанные с процессом превращения олефинов, на котором и будет сделан основной акцент в дальнейшей работе.

Важность реакций метатезиса олефинов для современной химии была отмечена вручением в 2005 году Нобелевской премии в области химии Иву Шовену, Роберту Граббсу и Ричарду Шроку, которые исследовали эти процессы и способствовали их обширному применению и распространению [2]. Привлекательность схем синтеза различных органических соединений, основанных на реакциях метатезиса олефинов, главным образом состоит в том, что из сравнительно небольших молекул можно довольно легко получать различные по структуре и значительно более сложные органические соединения.

Реакции метатезиса олефинов очень разнообразны [3]. Среди них выделяют превращение не только линейных олефинов, но и олефинов с функциональными группами, метатезис с замыканием цикла (англ. «RCM»), полимеризацию с раскрытием цикла (англ. «ROMP»). Различные типы реакций метатезиса олефинов представлены на рисунке 2.

Хотя фактически о первом наблюдении метатезиса пропилена, одного из низших олефинов, было сообщено в 1931 г, сам термин «метатезис» впервые был употреблен Кальдероном в 1967 году [4]. Первые катализируемые реакции метатезиса были осуществлены в 1950-60-х годах, когда химики из «DuPont», «Standard Oil» и «Phillips Petroleum» сообщили о превращении пропилена в этилен и бутилен-2 при нагревании в присутствии соединений молибдена [5,6]. Основные исторические вехи в развитии процесса метатезиса представлена на рисунке 3 [6,7].

После краткого исторического обзора развития реакций метатезиса олефинов, обозначим роль таких превращений в промышленности.

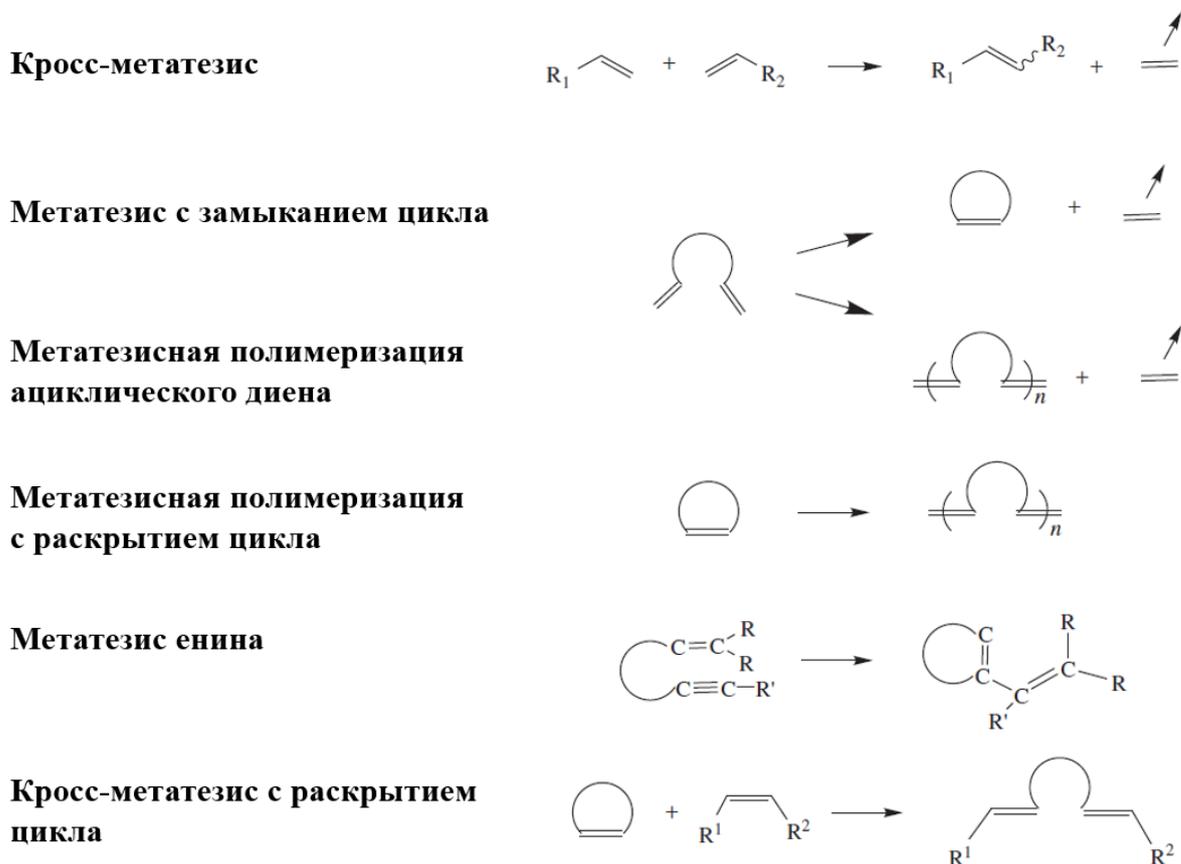


Рисунок 2. Различные вариации реакций метатезиса олефинов [3]

Год	Этапы развития концепции о каталитическом метатезисе олефинов
1931	Превращение пропилена в этилен и бутилен-2 при 725 °С
1960-1964	Диспропорционирование пропилена на гетерогенном катализаторе $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$), нанесённом на Al_2O_3, SiO_2
1971	Шовен предложил механизм метатезиса через образование метилциклобутанового интермедиата
1974	Выделен первый металл-алкилиденный комплекс $[Ta=CHBu^t(CH_2Bu^t)_3]$
1980	Шрок подтвердил механизм Шовена на катализаторе $[LnTa=CHBu^t]$
1992	Граббс выделил первый стабильный на воздухе Ru-карбеновый катализатор $[Ru=C=CH=Ph(PR_3)_2Cl_2]$
1993	Получен первый хиральный катализатор метатезиса (Mo-алкилиден)
1995	Коммерциализован катализатор $[Ru=CHPh(PCy_3)_2Cl_2]$ для метатезиса замещённых олефинов
1998	Первая высокоэффективная реакция асимметричного метатезиса
1999	Разработано второе поколение катализатора Граббса $[Ru=CHPh(PCy_3)(L)(Cl)_2]$, которое более эффективно и стабильно на воздухе

Рисунок 3. Основные исторические вехи в разработке катализаторов метатезиса в 20^{ом} веке [6,7]

1.1.2. Промышленные процессы с участием метатезиса олефинов

Существует большое количество разнообразных промышленных способов получения низших олефинов (этилен, пропилен, бутилены). На текущий момент основные количества алкенов получают с помощью различных способов крекинга (термического, каталитического) и пиролиза, где в качестве сырья выступают как низшие углеводороды, так и более тяжёлые фракции нефти [8]. Существуют также другие, имеющие свои как преимущества, так и недостатки, технологии получения низших олефинов. В большей своей массе данные методы основаны на дегидрировании низших алканов, окислительной димеризации метана, дегидратации метанола, выделении олефинов из продуктов процесса Фишера-Тропша, метатезисе низших олефинов. Первые три из перечисленных технологий являются в большой степени самостоятельными и требуют значительных количеств капитальных затрат. В ходе процесса Фишера-Тропша образуется широкая фракция углеводородов, и выделение из неё индивидуальных низших олефинов является нетривиальной задачей. Метатезис низших олефинов, с одной стороны, является довольно гибкой технологией, капитальные затраты на которую значительно ниже, чем для других методов получения алкенов. С другой стороны, данную технологию нельзя в полной мере назвать самостоятельной. Так, установки по метатезису обычно устанавливают в составе других схем получения олефинов, когда необходимо повысить выход пропилена или этилена, что, в свою очередь, определяется потребностью или рыночными ценами на данные продукты. В частности, распространённой практикой является использование реактора метатезиса на установках по крекингу углеводородов. В таком случае становится возможным увеличение отношения образующихся пропилена к этилену в среднем в 2 раза [9,10].

Впервые гетерогенно-каталитический процесс метатезиса низших олефинов, названный Phillips Triolefin Process (Рис. 4), был разработан компанией «Phillips Petroleum Co» и успешно эксплуатировался в 1966-1972 годах: в ходе данного процесса пропилен перерабатывался в этилен и бутилен-2 [9].



Рисунок 4. Реакция получения пропилена, лежащая в основе процесса «Phillips Triolefin Process» [9]

В дальнейшем большую востребованность приобрёл пропилен и актуальным стал обратный процесс по его получению. Лицензиаром данной технологии стала компания «ABB Lummus Global», а процесс стал называться «Olefins Conversion Technology» («ОСТ»). Принципиальная технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 5.

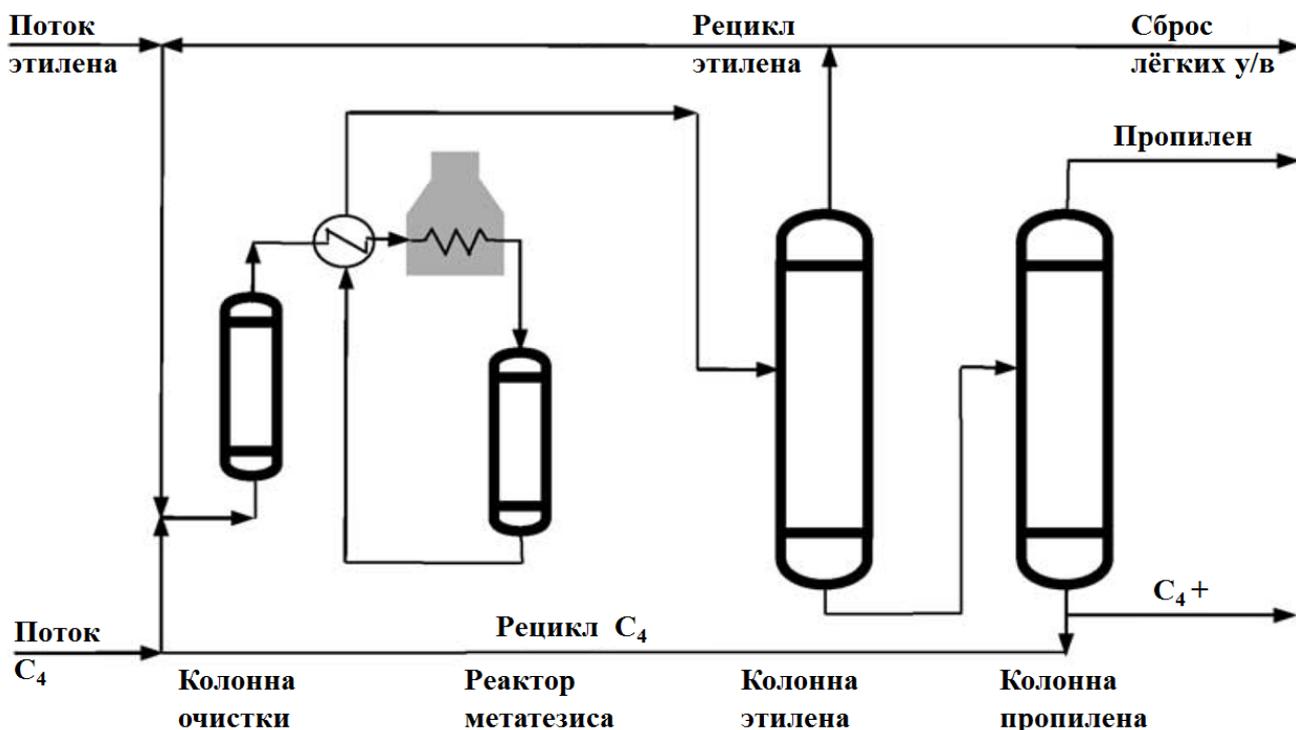


Рисунок 5. Принципиальная технологическая схема процесса «ОСТ» [9]

Процесс «ОСТ» протекает при температурах около 260-280 °С и давлении 30-35 атм. Поток бутан-бутиленовой фракции смешивается с потоками этилена, пропускается через колонну очистки для удаления примесей, нагревается и поступает в реактор метатезиса. Реакция протекает в реакторе с неподвижным слоем. Катализатором выступает постоянно подвергающаяся регенерации смесь MgO (катализатор изомеризации, необходимый для изомеризации бутена-1 в бутен-2) и WO₃/SiO₂ (катализатор непосредственно реакции метатезиса). Конверсия бутена-2 за проход составляет 60 %, мольная селективность по пропилену – выше 90 %. По состоянию на 2015 год в мире насчитывалось 37 действующих установок [11] для процесса «ОСТ» на предприятиях таких компаний как: «Mitsui Chemicals», «BASF» «FINA Petrochemicals», «Lyondell Petrochemical Co» и др.

В 1980-х гг. Французский Институт Нефти (Institut Français du Pétrole) совместно с Китайской национальной нефтегазовой корпорацией (China National Petroleum

Corporation) разработал жидкофазный процесс «Meta-4» для получения пропилена из этилена и *n*-бутенов. Температура осуществления процесса 25-75 °С, давление 20-80 атм. В качестве катализатора выступает $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Конверсия бутенов достигает 63 % при мольной селективности по пропилену в 95-98 % [12,13]. Лицензиаром данной технологии является французская компания «Axens». Однако по состоянию на 2015 год существовала только демонстрационная установка. На текущий момент в промышленность данная технология не пошла из-за высокой стоимости ренийсодержащего катализатора и его быстрой дезактивации. Принципиальная технологическая схема процесса «Meta-4» представлена на рисунке 6.

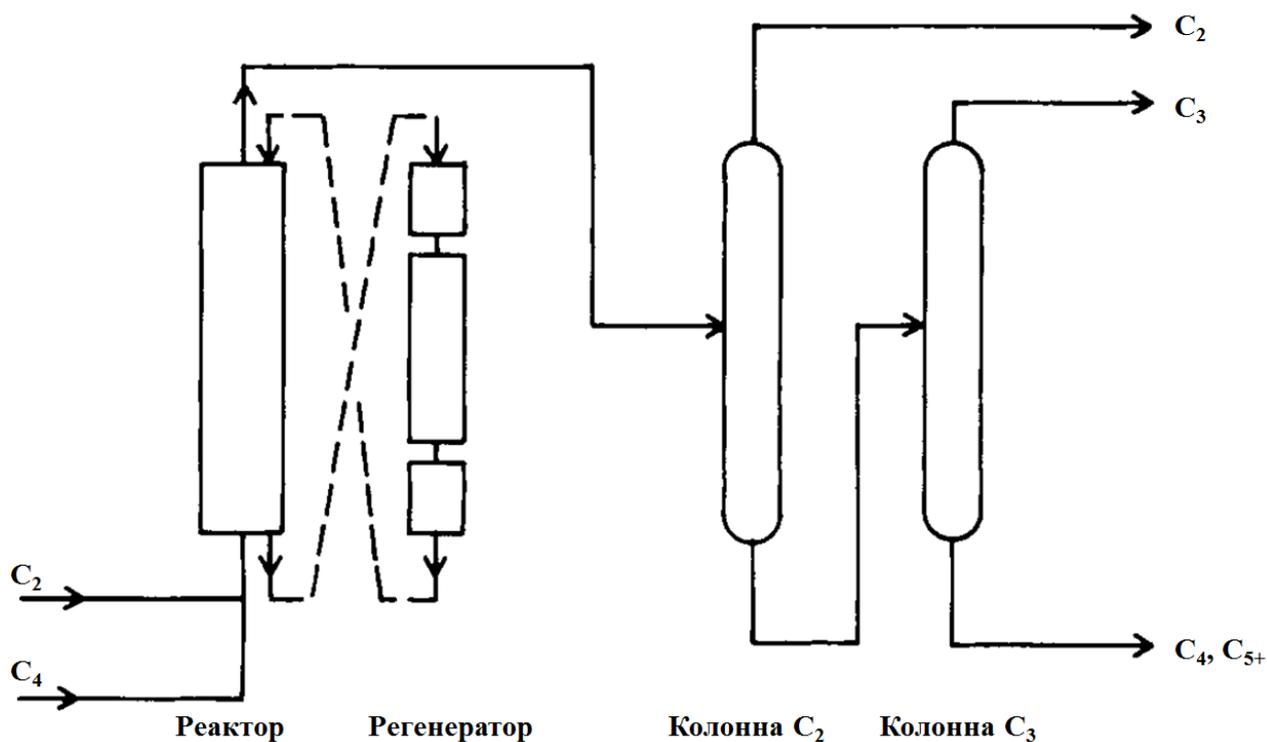


Рисунок 6. Принципиальная технологическая схема процесса Meta-4 [9]

Коммерчески успешным промышленным процессом, включающем в себя реакцию метатезиса олефинов, является «Shell Higher Olefins Process» («SHOP») [9,14]. В ходе данного процесса из этилена образуются линейные C_{11} - C_{14} алкены, которые ценны как реагенты для образования различных поверхностно-активных веществ и как компоненты различных присадок. Процесс «SHOP» состоит из трёх стадий. На первой стадии (Рис. 7) этилен подвергается олигомеризации в присутствии гомогенного никель-фосфинового катализатора в бутандиоле-1,4 (температура стадии 90 – 100 °С, давление 100-110 атм). В

результате данного превращения образуется смесь линейных α -олефинов с довольно широким распределением и чётным количеством атомов углерода от 4 до 40.

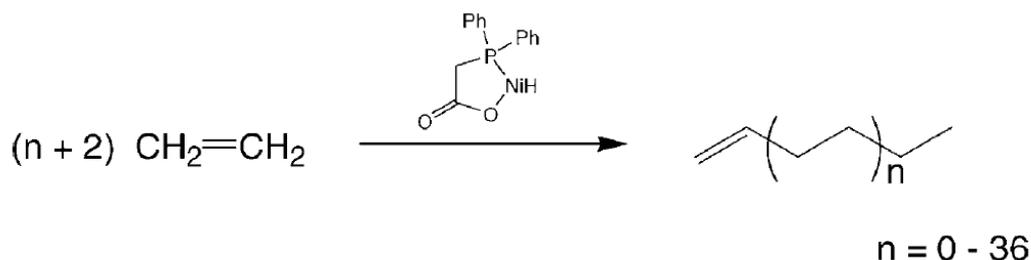


Рисунок 7. Первая стадия процесса «SHOP» [9]

Из-за различий в растворимости, образующиеся в ходе первого этапа продукты расслаиваются. Расслоение на фракции делает возможным отделение раствора, содержащего катализатор, с последующим его повторным использованием. Фракция C_6 - C_{18} олефинов-1 отделяется от смеси дистилляцией. Данная фракция при необходимости может быть разделена на индивидуальные составляющие, которые находят свое применение в качестве компонентов сополимеризации в различных процессах. Кроме того, данные олефины могут быть переработаны в смазочные материалы. Оставшаяся фракция более легких ($< C_6$) и более тяжелых ($> C_{18}$) олефинов очищается от катализатора и растворителя, которые дезактивируют присутствующий на следующем этапе процесса катализатор изомеризации.

На втором этапе фракции алкенов $< C_6$ и $> C_{18}$ подвергаются скелетной изомеризации двойной связи на калий-содержащем катализаторе. В итоге образуется равновесная смесь олефинов с неконцевой двойной связью. Третий этап процесса «SHOP» представляет собой непосредственно метатезис легкой и тяжелой фракций олефинов с образованием смеси линейных C_{11} - C_{14} алкенов с выходом за прогон в 10-15 мас. % (Рис. 8). Катализатором данного превращения является MoO_3/Al_2O_3 . Данная стадия протекает в жидкой фазе при температуре 100-125 °С и давлении 10 атм. «SHOP» является довольно распространённым процессом: по состоянию на 2004 г. с его помощью производилось 1,2 Мт линейных C_{11} - C_{14} олефинов.

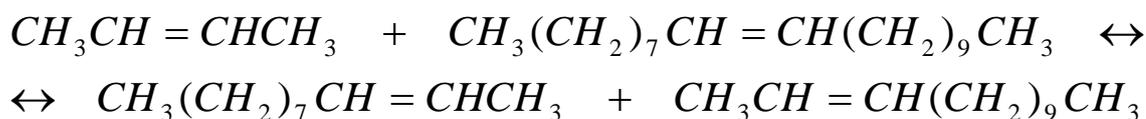


Рисунок 8. Реакция, отражающая суть третьей стадии процесса «SHOP» [9]

Технологически важным процессом, где основной реакцией служит метатезис олефинов, является производство 3,3-диметилбутена-1 (неогексена) – исходного вещества для синтеза мускуса. Суть процесса заключается в метатезисе с этиленом смеси 2,4,4-триметилпентена-2 и 2,4,4-триметилпентена-1, которые в свою очередь образуются в процессе димеризации изобутилена. Катализатором данного превращения является смесь WO_3/SiO_2 и MgO в массовом соотношении 1:3. Процесс ведут при температуре 370 °С и давлении 30 атм. Конверсия по диизобутиленам составляет 65-70 % при селективности по неогексену в 85 %. Принципиальная технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 9 [14,15].

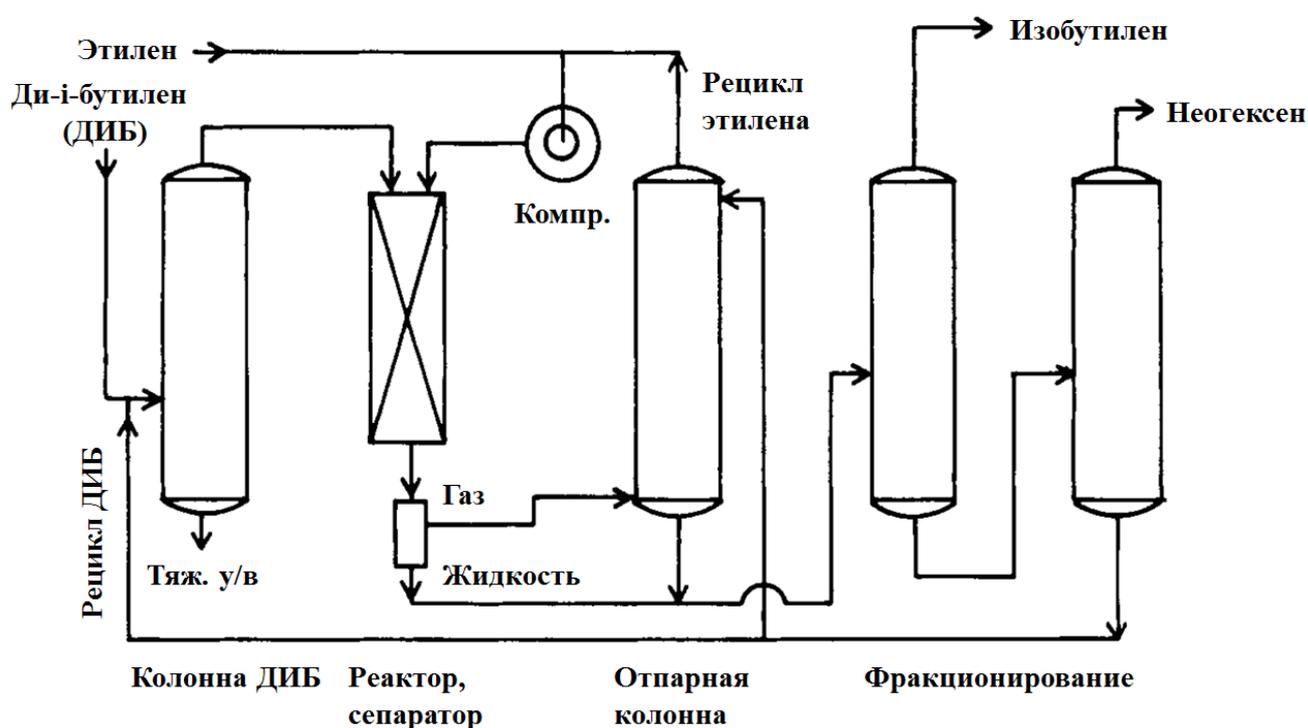


Рисунок 9. Принципиальная технологическая схема процесса получения неогексена [9]

Кроме представленных технологий, в которых метатезис является основной реакцией, существует большое количество процессов, включающих в себя метатезис олефинов в качестве одной из реакций в технологической цепочке [14,16–18].

Исходя из описанных процессов становится ясно, что основную роль в промышленном метатезисе олефинов играют реакции кросс-метатезиса. А в качестве катализаторов чаще всего выступают гетерогенные композиции на основе молибдена, рения или вольфрама, нанесенные на пористую подложку. Описанные выше процессы разработаны довольно давно. Однако каталитические системы, применяемые в них, по

сей день остаются неизменными. Это хоть косвенно, но указывает на пробелы в понимании механизмов их действия, и как следствие, действенных инструментов для улучшения их эксплуатационных свойств, таких как каталитическая активность, селективность, устойчивость к дезактивации и т.д.

1.2. Термодинамика процесса метатезиса пропилена

Информация о термодинамических параметрах любой химической реакции является базовой. Без неё в полной мере изучать любые закономерности химического превращения попросту невозможно. Метатезис пропилена в данном случае не является исключением. Однако корректное определение температурных зависимостей термодинамических параметров индивидуальных компонентов реакции является задачей, в общем случае, нетривиальной как с точки зрения теоретических расчетов, так и с точки зрения экспериментального определения. Так, в работе Фрика Каптейна с коллегами [19] проводилось экспериментальное установление равновесного состава смеси, образующейся при метатезисе пропилена в этилен и бутилен-2 на высокоселективных катализаторах в температурном интервале от 305 К до 575 К. В зависимости от температуры проведения экспериментов, состав катализаторов выбирался из следующих вариантов: $\text{Re}_2\text{O}_7/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, WO_3/SiO_2 или $(\text{MoO}_3+\text{CoO})/\text{Al}_2\text{O}_3$. В ходе экспериментов были получены значения констант равновесия при различных температурах, определены стандартные термодинамические функции системы и определен её равновесный состав (Рис. 10-12). Полученные значения отличались от данных, полученных путем расчетом термодинамических функций на основе данных из справочных таблиц (API) [20], и от значений, полученных расчётными методами статистической термодинамики (работа Чао с коллегами) [21]. Однако в целом, полученные экспериментально значения термодинамических функций были в хорошем соответствии с табличными данными и полученными теоретическими расчетами, но оказались точнее. Об этом явно свидетельствует меньшая величина доверительного интервала для термодинамических функций.

После краткого описания термодинамического аспекта процесса кросс-метатезиса низших олефинов, рассмотрим механизм такого типа каталитических превращений.

T/K	K_{eq}	K_T	K_C	K_{CT}	Сырьё*	T/K	K_{eq}	K_T	K_C	K_{CT}	Сырьё*
305.9	0.0687	0.0515	0.0172	2.994	P	403.2	0.0902	0.0607	0.0295	2.058	P
323.2	0.0702	0.0514	0.0188	2.734	P	403.2	0.0907	0.0610	0.0297	2.054	E + B
323.2	0.0709	0.0519	0.0190	2.732	E + B	423.2	0.0945	0.0626	0.0319	1.962	P
324.2	0.0721	0.0527	0.0194	2.716	P	423.2	0.0957	0.0634	0.0323	1.963	E + B
342.9	0.0755	0.0539	0.0215	2.507	P	441.2	0.1018	0.0665	0.0353	1.884	P
343.2	0.0747	0.0534	0.0213	2.507	P	453.2	0.1024	0.0663	0.0360	1.842	P
343.2	0.0752	0.0537	0.0215	2.498	E + B	453.2	0.1042	0.0675	0.0367	1.839	E + B
373.0	0.0821	0.0568	0.0253	2.245	P	522.0	0.1250	0.0777	0.0473	1.643	P
373.2	0.0815	0.0564	0.0251	2.247	P	575.2	0.1377	0.0836	0.0541	1.545	P
373.2	0.0822	0.0569	0.0253	2.249	E + B						

*Сырьё: P – пропилен, E + B – эквимолярная смесь этилена и бутиленов - 2

Рисунок 10. Экспериментально установленные значения констант равновесия для реакции метатезиса пропилена [19]

	T = 300 K			T = 400 K			T = 500 K			T = 600 K		
	Эксп	API	Чао									
	10 ² x			10 ² x			10 ² x			10 ² x		
CH ₂ :CH ₂	17.1	21.2	24.5	18.7	22.2	24.5	20.3	22.7	24.5	21.7	23.2	24.4
CH ₃ CH:CH ₂	65.9	57.6	51.0	62.6	55.6	51.0	59.4	54.5	51.0	56.6	53.6	51.1
cis-CH ₃ CH:CHCH ₃	4.1	5.0	6.2	6.1	7.0	8.2	7.5	8.1	9.4	8.7	8.8	10.3
trans-CH ₃ CH:CHCH ₃	12.9	16.2	18.3	12.6	15.2	16.3	12.8	14.7	15.0	13.0	14.4	14.2

Рисунок 11. Сравнение экспериментальных и расчетных равновесных мольных долей x соединений в метатезисе пропилена [19]

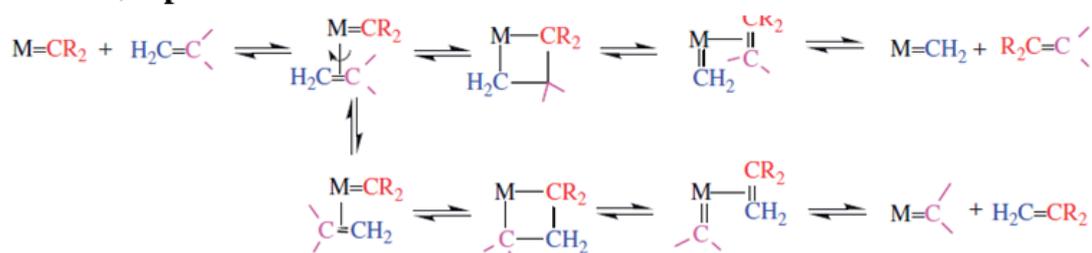
T/K	$\Delta G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	Эксп	API	Чао	Эксп	API	Чао	Эксп	API	Чао
	$2\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}_2(\text{g}) = \text{CH}_2:\text{CH}_2(\text{g}) + \text{cis-CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_3(\text{g})$								
300	10.22 ± 0.02	8.54	7.06	5.0 ± 0.2	4.48	3.15	-17.7 ± 0.5	-13.7	-13.6
400	11.72 ± 0.01	9.92	8.46	6.3 ± 0.1	3.94	2.67	-13.9 ± 0.2	-15.0	-15.0
500	12.96 ± 0.02	11.56	9.99	7.2 ± 0.1	3.64	2.26	-12.0 ± 0.2	-15.8	-15.9
600	14.06 ± 0.04	13.19	11.58	7.7 ± 0.2	3.43	1.89	-11.1 ± 0.4	-16.2	-16.5
	$2\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}_2(\text{g}) = \text{CH}_2:\text{CH}_2(\text{g}) + \text{trans-CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_3$								
300	7.40 ± 0.02	5.65	4.34	0.7 ± 0.2	0.29	-1.03	-22.8 ± 0.5	-18.1	-18.5
400	9.29 ± 0.01	7.37	6.17	2.8 ± 0.1	0.54	-1.16	-16.8 ± 0.1	-17.0	-18.8
500	10.76 ± 0.02	9.09	8.05	4.1 ± 0.1	0.88	-1.33	-13.8 ± 0.2	-16.4	-19.3
600	12.02 ± 0.04	10.72	9.95	4.9 ± 0.2	1.09	-1.53	-12.4 ± 0.4	-16.0	-19.5

Рисунок 12. Термодинамические функции для реакции метатезиса пропилена [19]

1.3. Механизм кросс-метатезиса на гетерогенных катализаторах

В то время как существует большое разнообразие реакций метатезиса (см. п. 1.1.1), кросс-метатезис можно назвать самым часто встречаемым на практике типом таких превращений. При данном процессе происходит разрыв двойных связей и перераспределение заместителей при них. На текущий момент в литературе общепринятым является механизм, предложенный Шовеном и Эриссоном в 1971 году (Рис. 13) [22]. В рамках данного механизма происходит образование металл-карбеновых, в данном случае, металл-алкилиденовых частиц, которые, по своей сути, являются каталитическими центрами реакции.

1. Инициирование



2. Развитие

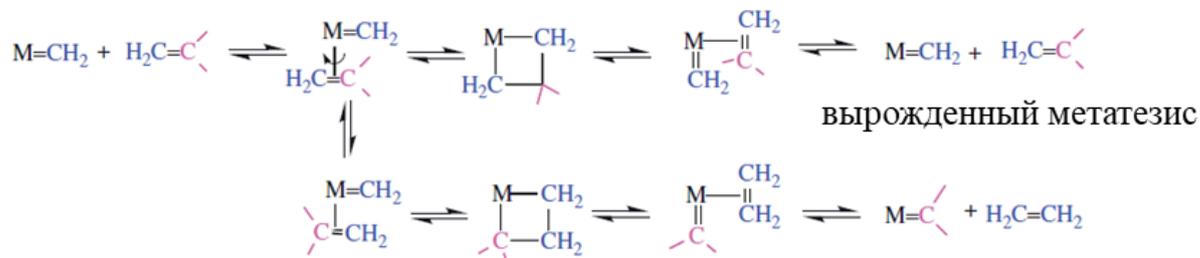
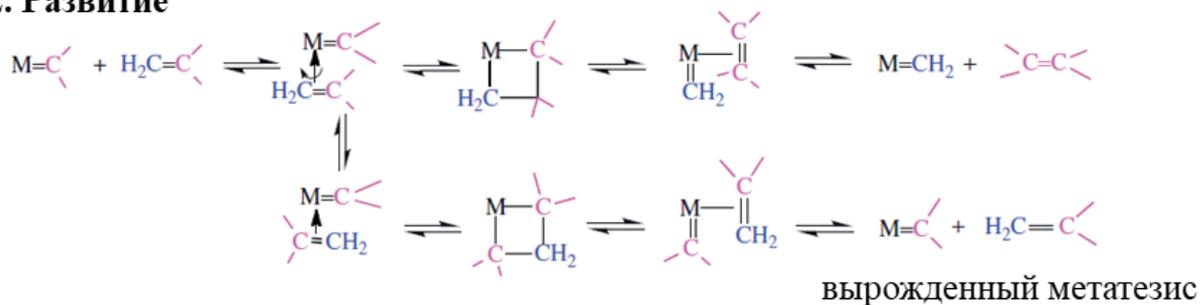


Рисунок 13. Механизм кросс-метатезиса олефинов по Шовену и Эриссону [22]

В ходе первого этапа механизма на каталитическом центре происходит координация реагирующего олефина. Результатом этого является образование металл-

циклобутанового фрагмента. На следующем шаге данный интермедиат разрушается с образованием олефина. Далее, образовавшийся карбеновый центр снова реагирует со второй молекулой олефина с образованием циклического интермедиата. Продуктами разложения данного соединения являются олефин и исходный металл-карбеновый центр, который продолжает своё участие в следующих каталитических циклах. В упрощенном виде механизм представлен на рисунке 14. На самом деле, в зависимости от ориентации координированного олефина, в ходе нового каталитического цикла могут образовываться два различных металл-циклобутена. Один из них приводит к симметричному олефину, а другой – к исходному олефину. Последний цикл называется вырожденным метатезисом. Таким образом, в каталитических циклах попеременно участвуют оба типа металл-алкилиденовых центров, образующиеся в результате взаимодействия металла с каждым из двух карбенов из исходного олефина.

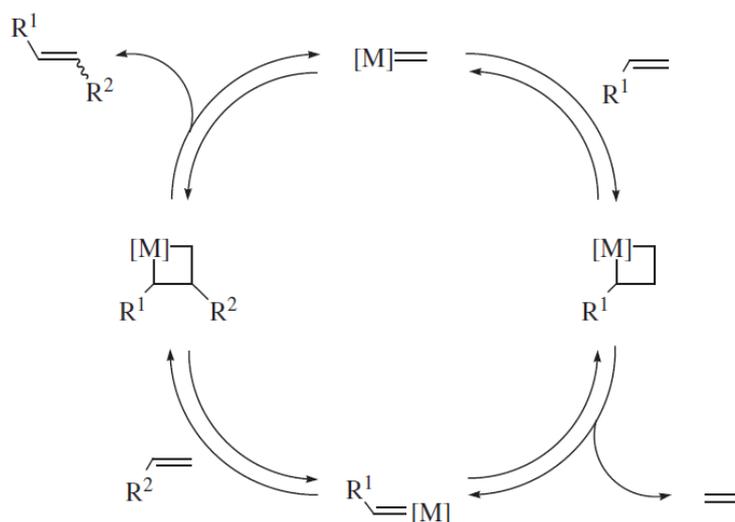


Рисунок 14. Упрощенное циклическое представление метатезиса олефинов

Изначально данный механизм был предложен, базируясь на данных, полученных при исследовании гомогенно-катализируемых реакций. Одно из первых экспериментальных подтверждений механизма Шовена было дано в работе Ч. Кейси и Т. Буркхардта [23]. Авторы заявляли, что карбеновый комплекс $[W(CO)_5(=CPh_2)]$ реагирует с изобутиленом с образованием в качестве основного продукта 1,1-дифенилэтилена. При взаимодействии такого же вольфрам-карбенового комплекса с $H_2C=C(OCH_3)Ph$ образовывался 1,1-дифенилэтилен и новый комплекс $[W(CO)_5\{=C(OCH_3)Ph\}]$ (Рис. 15). Данные продукты находились в чётком соответствии

с описываемым механизмом Шовена. Позже механизм был подтвержден как самим Шовеном, так Граббсом и другими исследователями [24–26].

Для гетерогенно-катализируемых превращений механизм метатезиса так же считается подтвержденным, по крайней мере, для системы $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ [27]. В ходе экспериментов рений-содержащий нанесённый катализатор активировался одним из двух олефинов – пропиленом или бутиленом-2. Образующиеся в данном процессе поверхностные интермедиаты подвергались титрованию вторым алкеном. В ходе экспериментов было обнаружено, что при взаимодействии пропилена или бутилена-2 с этиленом образуется одно и то же количество активных центров. Что было бы не верно, если металл-карбеновые фрагменты и металл-циклобутан не были промежуточными продуктами реакции.

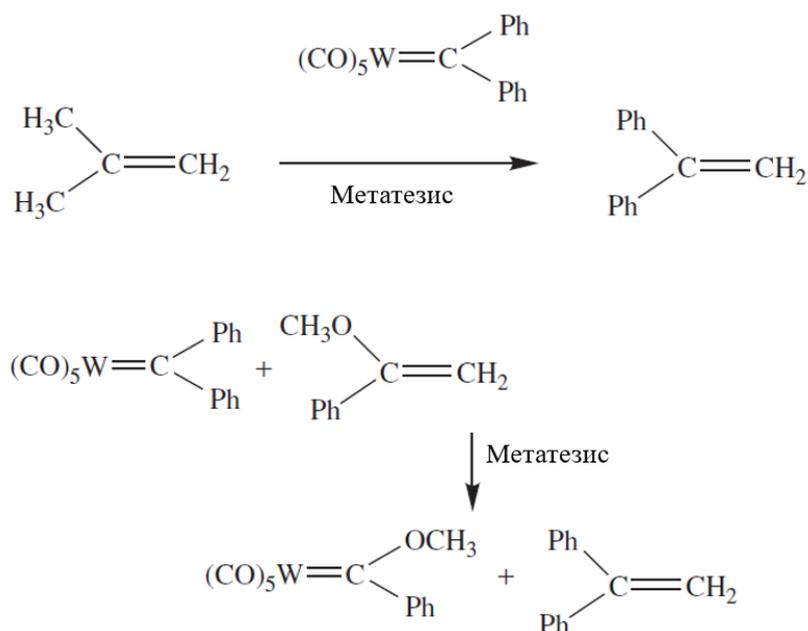


Рисунок 15. Описываемые в рамках работы [23] химические превращения

Что касается более общего рассмотрения кросс-метатезиса олефинов, то можно выделить следующие его особенности. Если происходит кросс-метатезис двух различных по строению олефинов, то в случае их 100 % конверсии, максимальный выход желаемого продукта ограничен статистическим распределением и равняется 50 % (Рис. 16). В то же время два других «нежелательных продукта», которые образуются в ходе самоперекрестного кросс-метатезиса или гомометатезиса метатезиса («self-cross metathesis»), образуются с выходом 25 %.



Рисунок 16. Статистическое распределение продуктов кросс-метатезиса

В общем случае, в ходе кросс-метатезиса образуется широкий спектр различных продуктов. Причин этому несколько. Во-первых, все олефины, образующиеся в ходе реакции, в той или иной степени сами могут подвергаться кросс-метатезису. Во-вторых, хотя E-изомеры являются более стабильными, чем Z-изомеры, обычно в ходе реакции образуется смесь как E-, так и Z-продуктов. Происходит это по причине сравнительно небольшой разницы в энергиях между данными изомерными формами. В-третьих, образующиеся продукты могут подвергаться изомеризации, олигомеризации и другим побочным процессам, что делает образующуюся смесь сложной по составу, предсказать которую заранее практически невозможно (Рис. 17).

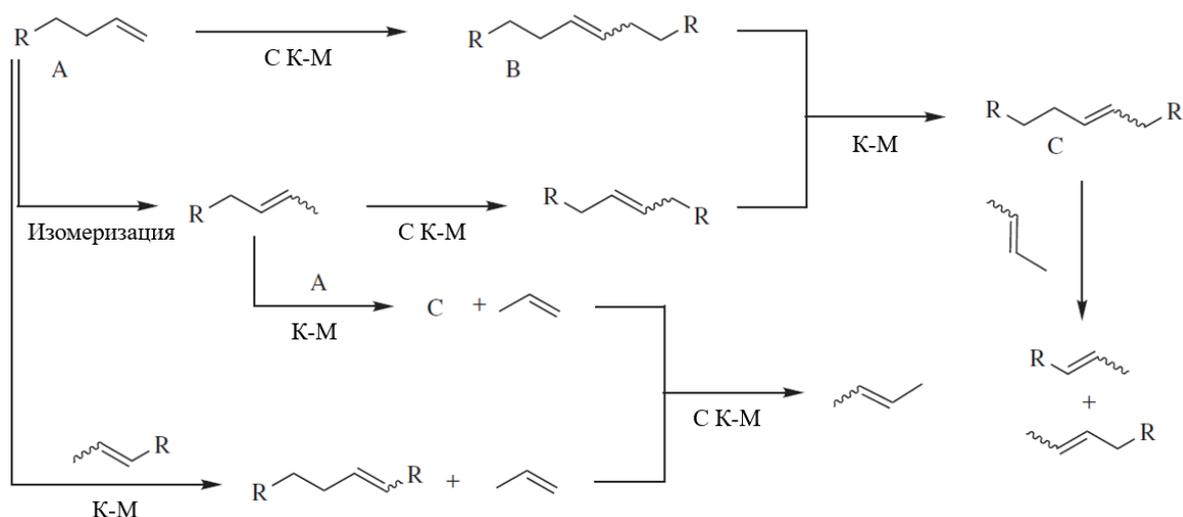


Рисунок 17. Некоторые побочные к реакции кросс-метатезиса процессы
(К-М – кросс-метатезис; С К-М – самоперекрестный кросс-метатезис)

Таким образом, механизм реального практически наблюдаемого процесса является сложным. Происходит это по причине того, что одновременно на различных каталитических центрах протекает множество последовательно – параллельных стадий, которые в той или иной степени влияют друг на друга. Если механизм метатезиса олефинов в литературе считается в большей степени установленным, то касательно механизма образования металл-карбеновых центров до сих пор единого мнения нет.

1.4. Катализаторы метатезиса низших олефинов

Как было сказано выше, промышленные катализаторы метатезиса низших олефинов базируются главным образом на оксидах металлов VI группы (Mo или W) и Re, нанесённых на подложку. Хотя в промышленность метатезис был внедрен практически 70 лет назад, природа и главным образом механизм образования активных центров на таких катализаторах в большей степени остаются неизвестными. Однако предположение о том, что предшественником каталитических центров, вероятно, являются изолированные оксоцентры высоковалентных металлов, привело к разработке стратегий синтеза модельных систем на основе четко определенных металл-оксидных центров на поверхности оксидных носителей. По своей активности катализаторы на основе молибдена и вольфрама значительно отличаются от таковых на основе рения. Поэтому часто системы на основе металлов IV группы (Mo или W) рассматривают отдельно от систем на основе Re. Причина этого заключается в том, что последние активны и в высокой степени селективны при значительно более низких температурах, чем катализаторы на основе молибдена и вольфрама. Однако при всех своих преимуществах, системы на основе оксида рения имеют ряд существенных недостатков, которые на текущий момент препятствуют внедрению $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ в промышленность. Недостатки эти в первую очередь связаны со значительно большей стоимостью систем на основе оксида рения, по сравнению с таковыми на основе WO_3 и MoO_3 . Кроме того, оксид рения является довольно летучим соединением, за счет чего его высокотемпературная предобработка и регенерация крайне затруднены. Поэтому в данном обзоре литературы мы не будем акцентировать внимание на химии и структуре рений-содержащих катализаторов.

Что касается поведения вольфрам- и молибденсодержащих катализаторов в реакции метатезиса олефинов, то системы на основе оксида вольфрама являются менее активными, однако более устойчивыми к дезактивации. Системы на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются более активными, однако и более склонными к дезактивации. Как было показано выше, на текущий момент WO_3/SiO_2 применяются главным образом в качестве катализаторов процессов метатезиса низших олефинов, протекающих при температурах 260-280 °С. Композиции $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ применяются в промышленности в качестве катализаторов метатезиса более тяжелых, жидких олефинов. Они эффективно работают при существенно более низких температурах, порядка 100-125 °С. Таким образом,

системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются многообещающей альтернативой для применения на промышленных предприятиях в качестве катализаторов метатезиса пропилена, так как они более активны, чем преобладающие в настоящее время катализаторы на основе W и более стабильны, чем композиции на основе Re. Однако внедрение таких материалов в качестве катализаторов метатезиса низших олефинов невозможно без понимания их структуры и факторов, определяющих свойства всей системы.

1.5. Структура нанесённого катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Оксид молибдена на носителе представляет собой, по сути, предкатализатор метатезиса. Традиционно его синтезируют путем пропитки пористой оксидной подложки неорганической солью аммония по влагеёмкости с последующим прокаливанием при температурах 500-550 °C [28,29]. Схема такого синтеза представлена на рисунке 18.

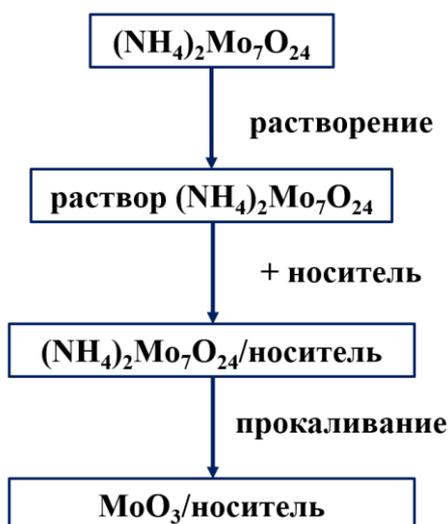


Рисунок 18. Классическая последовательность синтеза $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки по влагеёмкости

Существуют также и другие альтернативные методики синтеза нанесённого оксида молибдена. Например, метод золь-гель [30], метод пиролиза в пламени [31], твердофазного термического распространения кристаллического MoO_3 [32]. Однако было показано, что структура полностью окисленных поверхностных центров MoO_x не зависит от методики синтеза [33].

Известно, что на поверхности оксида алюминия при контакте с воздухом, фаза MoO_x находится в гидратированном состоянии. По своей сути молибден на носителях в таких условиях присутствует в форме анионов, которые обнаружены в растворах солей

молибдена, а именно: $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [28]. Спектры комбинационного рассеяния образцов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в гидратированных и дегидратированных условиях представлены на рисунке 19. В случае образца с 1 мас. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, наблюдаются полосы при 912, 846 и 320 см^{-1} , которые довольно хорошо соответствуют полосам комбинационного рассеяния раствора с ионами $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Стоит отметить, что колебания от мостиковых связей Mo-O-Mo в данном случае отсутствуют. Небольшой сдвиг полосы с наибольшим волновым числом, скорее всего, связан с искажением гидратированного изолированного аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$ на поверхности оксида алюминия, а также присутствием незначительных количеств анионов $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Для гидратированного образца, содержащего 20 мас. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, наблюдаются сигналы при 950, 846, 501, 367 и 210 см^{-1} , которые хорошо согласуются с колебаниями в смеси водных кластеров $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ и $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Таким образом, в условиях окружающей среды на поверхности Al_2O_3 присутствуют как гидратированные анионы $[\text{MoO}_4]^{2-}$, так и $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Их относительная концентрация зависит от степени покрытия поверхности носителем оксидом молибдена.

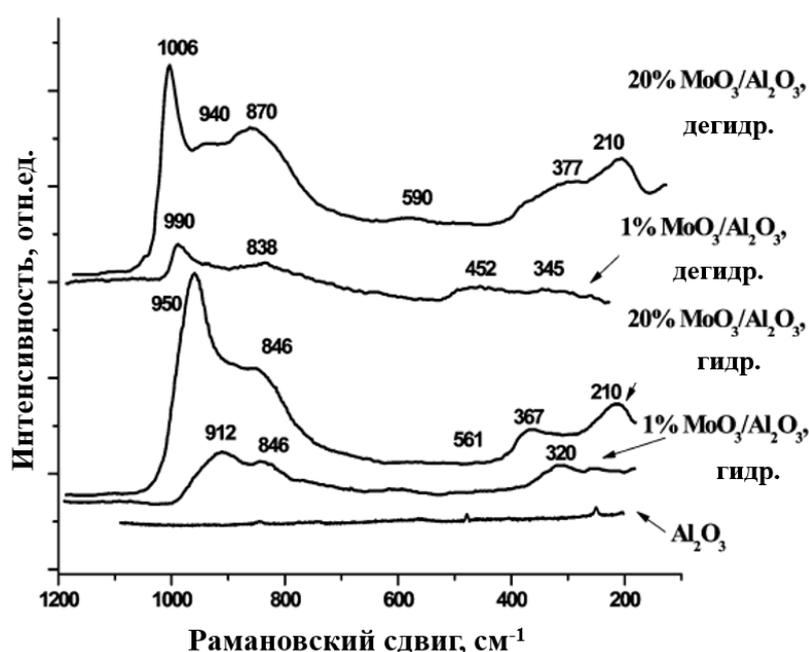


Рисунок 19. Спектры КР образцов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в среде воздуха и дегидратированных условиях [28]

В целом структура $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в дегидратированных условиях, в которых катализатор находится перед взаимодействием с молекулами олефинов и образованием активных в реакции метатезиса центров, считается хорошо установленной. Сделать это удалось с помощью использования комбинации как экспериментальных

спектроскопических методов *in situ*: в наибольшей степени УФ-спектроскопии [28], рентгеновской адсорбционной [34–36] и КР-спектроскопии [28,34,35,37], так и расчётных методов в рамках теории функционала электронной плотности [38–41].

Установлено, что в безводной среде и полностью окисленном состоянии, молибден находится в степени окисления +6. Катализатор $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на своей поверхности содержит следующие типы групп, которые связаны с поверхностью оксида алюминия через ОН-группы: изолированные $(\text{O}=\text{MoO}_2)$, группы $\text{O}=\text{MoO}_4$ различной степени олигомеризации и наночастицы кристаллического MoO_3 , не связанного с поверхностью Al_2O_3 (Рис. 20) через гидроксильные группы.

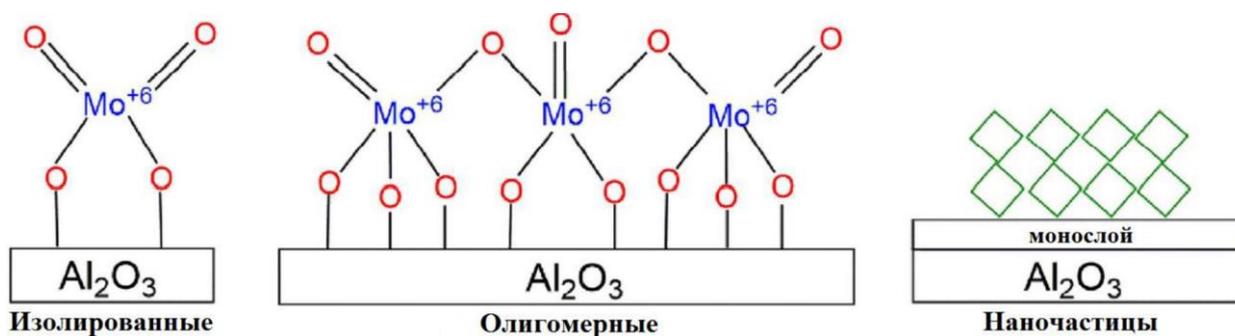


Рисунок 20. Различные поверхностные структуры на поверхности дегидратированного $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [37]

Также известно, что в ходе активации катализатора поверхностные изолированные и олигомерные оксидные формы образуют активные молибден-карбеновые комплексы различного строения (Рис. 21). В то время как кристаллические частицы MoO_3 таких не образуют.

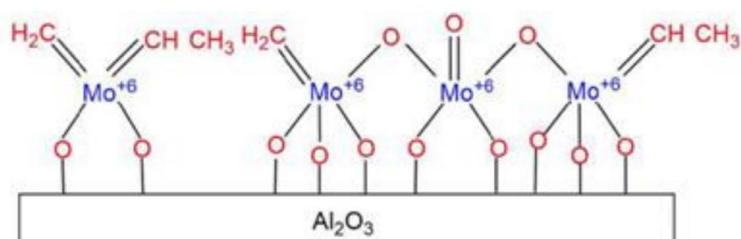


Рисунок 21. Поверхностные структуры активированного катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [37]

Притом установлено, что поверхностные олигомерные фрагменты молибдена образуют активные молибден-карбеновые центры при значительно меньших температурах, чем изолированные группы MoO_4 (Рис. 22) [37]. Таким образом, увеличение доли олигомерных MoO_x фрагментов на поверхности оксида алюминия

является фактором, способствующим протеканию реакции метатезиса в более мягких условиях.

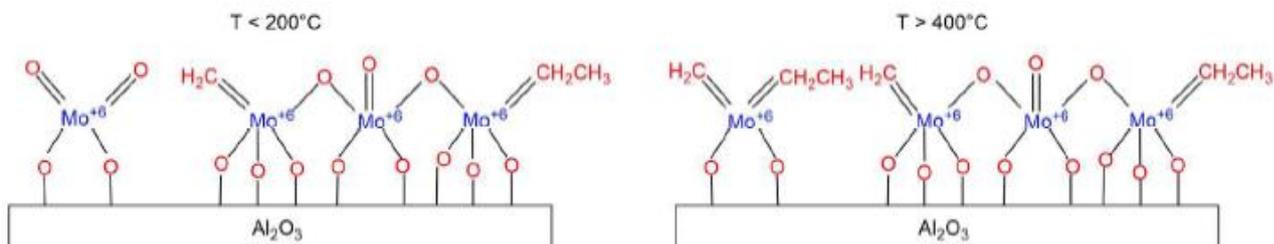


Рисунок 22. Центры $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, подвергающиеся активации при различных температурах [37]

Одним из факторов, влияющих на степень олигомеризации MoO_x на поверхности носителя, является количество оксида молибдена. Так, установлено, что при величинах, далёких от монослоя, в 0,7 атомов Mo/nm^2 (3 мас. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), оксид молибдена в большей степени представлен изолированными фрагментами MoO_4 . Однако небольшая доля олигомерной фазы всё же присутствует на поверхности оксида алюминия, о чём можно судить из данных УФ-спектроскопии (Рис. 23).

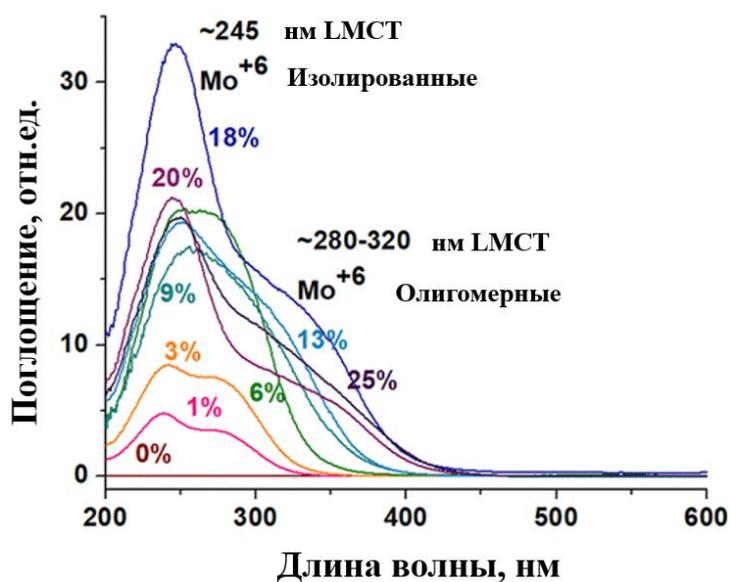


Рисунок 23. Спектры УФ образцов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в дегидратированных условиях (спектр дегидратированного носителя, полученный при 30 °С в токе Ar, вычитали из всех спектров) [37]

Важно отметить, что сигналы в спектрах комбинационного рассеяния от олигомерных форм молибдена при данном содержании MoO_3 отсутствуют (Рис. 24). При

увеличении массовой доли оксида молибдена на поверхности Al_2O_3 до 1,4 атомов Mo/nm^2 (6 мас. % $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), доля олигомерных форм увеличивается. Данный факт подтверждается данными как УФ-, так уже и КР-спектроскопии.

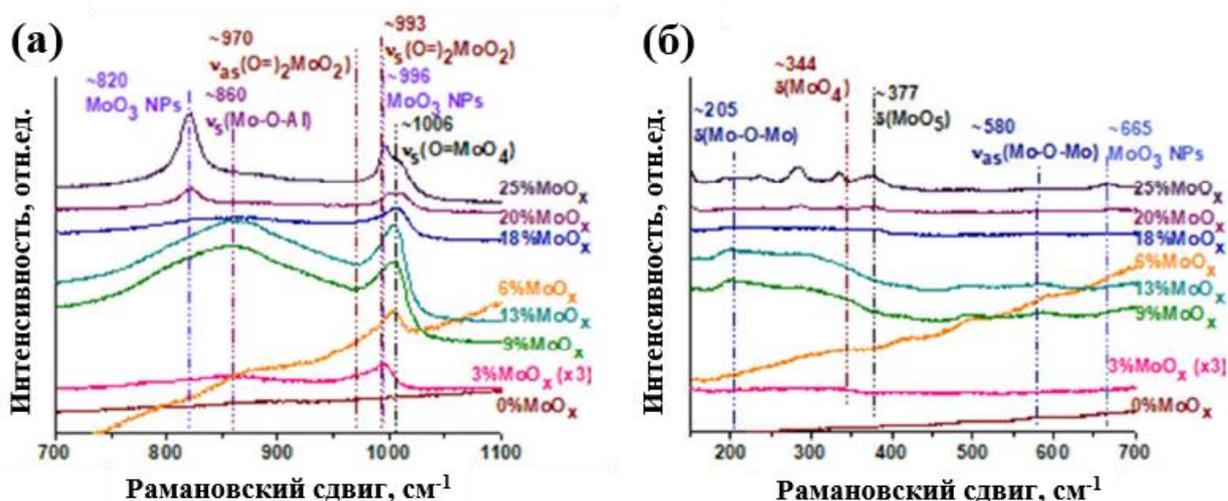


Рисунок 24. Спектры КР дегидратированных образцов $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающихся содержанием оксида молибдена, в диапазонах (а) 700-1100 cm^{-1} и (б) 150-700 cm^{-1} .

Спектры регистрировали при 30°C в токе Ar с использованием лазера с длиной волны 442 нм. Интенсивность спектра 3 мас. % $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ была умножена на 3 для его лучшей визуальной интерпретации [37]

При большем покрытии поверхности оксида алюминия атомами молибдена, в количестве 2,1-3,0 атомов Mo/nm^2 , увеличивается как доля олигомерных молибденовых форм, так и степень их олигомеризации, что главным образом следует из спектров КР (Рис. 24). Дальнейшее увеличение количества MoO_3 до 18 мас. %, т.е. 4,1 атома Mo/nm^2 приводит к увеличению интенсивности полос в спектрах КР, отвечающих $\text{Mo}=\text{O}$ колебаниям олигомерных форм. На образцах с покрытием 4,6-5,8 атомов Mo/nm^2 (20-25 мас. % MoO_3), что немного выше монослойного заполнения поверхности, начинают образовываться кристаллические наночастицы MoO_3 . Это происходит по причине того, что все доступные для связи ОН-группы поверхности оксида алюминия уже заняты и дальнейшее взаимодействие с ними невозможно. О появлении кристаллических форм MoO_3 можно судить по возникновению характерных интенсивных полос при 996, 820, 665 и ~200-400 cm^{-1} на спектрах КР. Таким образом, изолированные молибденовые диоксо-центры на поверхности Al_2O_3 преобладают при низком покрытии (<1 атомов Mo/nm^2), при более высоком заполнении (>1-4,5 атомов Mo/nm^2) на

поверхности одновременно присутствуют как изолированные диоксо-, так и олигомерные монооксо-центры $O=MoO_4$. При монослойном и сверхмонослойном покрытии молибдена появляются химически не связанные с поверхностью кристаллические наночастицы MoO_3 .

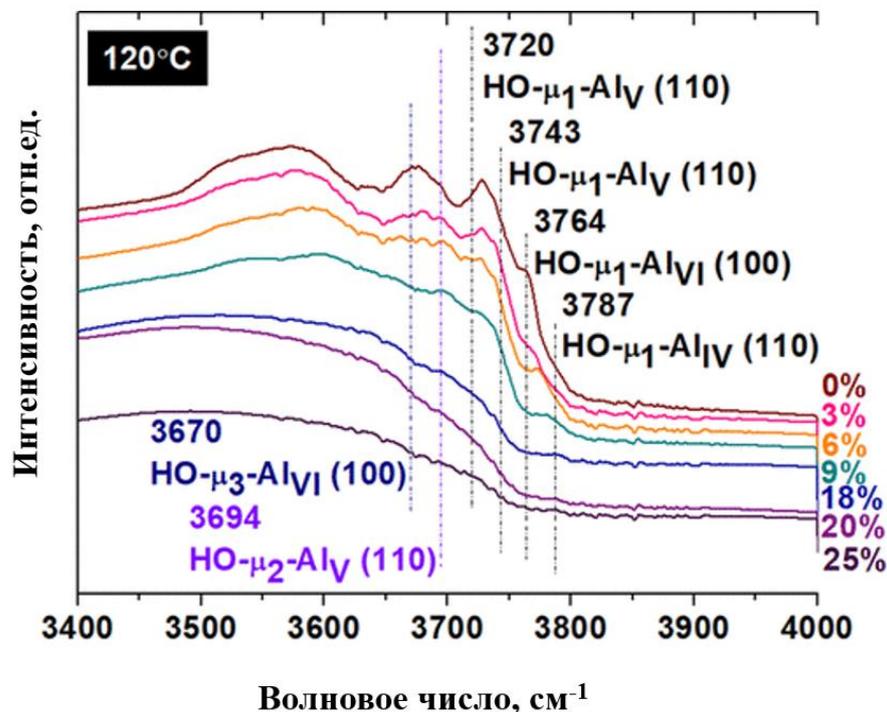


Рисунок 25. ИК-спектры в варианте диффузного отражения образцов MoO_3/Al_2O_3 в дегидратированных условиях при $120\text{ }^\circ\text{C}$. Приведена область ОН-колебаний [37]

Другим немаловажным фактором, влияющим на количество олигомерных фрагментов оксида молибдена, являются свойства ОН-групп носителя (подробнее о структуре ОН-групп на поверхности Al_2O_3 см. в п. 1.8 данной работы). Различные как экспериментальные, так и теоретические исследования показывают, что структура поверхностных фрагментов MoO_x зависит от свойств гидроксильных групп, с которыми молибден связывается при нанесении на Al_2O_3 [42–44]. В работе [37] методом ИК-спектроскопии диффузного отражения исследовалось строение ОН-групп при различном количестве нанесённого MoO_x на поверхность Al_2O_3 (Рис. 25). Было установлено, что при малом покрытии поверхности Al_2O_3 в 3 мас. % MoO_x значительно снижается интенсивность полос, отвечающих терминальным ОН-группам, связанным с алюминием в тетраэдрическом, пентаэдрическом и октаэдрическом окружениях. При увеличении содержания оксида молибдена на поверхности носителя, с поверхности полностью уходят ОН-группы типа μ_1 и μ_3 из-за их взаимодействия с MoO_3 . Для 18 мас. % MoO_3

наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 3694 см^{-1} , соответствующей поверхностным мостиковым гидроксилам типа $\mu_2\text{-OH-Al(V)}$, расположенным на грани (110). При дальнейшем увеличении доли оксида молибдена, поверхностные гидроксилы $\mu_2\text{-OH-Al(V)}$ полностью исчезают. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что поверхностные частицы MoO_3 закрепляются на поверхности оксида алюминия посредством взаимодействия с разными ОН-группами. При малом покрытии поверхности MoO_3 (<1 атомов Mo/nm^2) преобладающие изолированные поверхностные центры $(\text{O}=\text{O})_2\text{MoO}_2$ закрепляются на более основных изолированных гидроксилах. При более высоком содержании молибдена на поверхности ($>1\text{--}4,5$ атомов Mo/nm^2) олигомерные поверхностные частицы $\text{O}=\text{MoO}_4$ взаимодействуют с более кислыми, в основном терминальными, гидроксильными группами типов $\text{HO}-\mu_1/3\text{-Al(V/VI)}$.

О структуре систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ после их высокотемпературной предобработки, активации или самой реакции метатезиса олефинов, известно значительно меньше. А по многим вопросам консенсуса в научном сообществе нет до сих пор. Так, в работах [45,46] строение нанесённого оксида молибдена во время протекания метатезиса пропилена при $200\text{ }^\circ\text{C}$ изучалось с помощью РФЭС и спектроскопии ЭПР. В ходе данных исследований были сделаны выводы о том, что активные молибден-карбеновые центры образуются исключительно из Mo^{6+} и Mo^{4+} , тогда как молибден в других степенях окисления каталитически активные центры не образует. Однако измерения проводили не в *in situ* условиях, а после осуществления реакции метатезиса и последующем воздействии воздуха на образцы. Воздушная атмосфера очевидным образом может влиять на электронное строение молибдена. В работе [47] авторы, хоть и используя в качестве носителя SiO_2 , но приходят к выводу о том, что основную роль в формировании активных центров на поверхности $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ играет Mo^{5+} . Наличие Mo^{4+} приводит к ускорению дезактивации за счет ведения процессов дегидрирования и последующего коксообразования, а исходный Mo^{6+} активности в метатезисе не проявляет. С другой стороны, Казанский с коллегами в ходе своих исследований приходит к другим выводам [48]. Они проводили фотовосстановление композиции $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ в атмосфере CO с последующим протеканием метатезиса пропилена на восстановленном катализаторе. По количеству образовавшегося CO_2 определяли количество восстановленных центров Mo . По результатам данного исследования был сделан вывод о том, что молибден-карбеновые центры образуются на поверхности подвосстановленного Mo^{4+} .

1.6. Кинетика метатезиса олефинов на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Нанесённые катализаторы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляют максимальную активность в метатезисе низших олефинов при около-монослойном покрытии носителя [14,32]. Многими исследователями предполагалось [31,49], а в сравнительно недавних работах Вахса с коллегами было подтверждено [37], что каталитическую активность проявляют поверхностные олигомерные центры MoO_x , в то время как кристаллические наночастицы MoO_3 или формы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ каталитической активности не проявляют. В своей более ранней работе [46] Грюнерт, Стахеев и Миначев с коллегами выяснили, что порядок реакции в метатезисе пропилена при 200 °С составляет 0,8. Также было определено, что кажущаяся энергия активации составляет 30-37 кДж/моль и немного уменьшается с увеличением содержания Мо на поверхности катализатора (Рис. 26).

Катализатор	Такт., К	k_1 при 473 К,	E_a , кДж/моль	r при 473 К, моль*кг ⁻¹ *ч ⁻¹
Mo0.5	1143	4.9	37.1	66
Mo1	1093	15.7	34.7	203
Mo2	1043–1093	18.6	35.0	250
Mo4	973–1043	39.0	32.2	525
Mo7	923–973	46.5	30.2	625
Mo13	898–973	36.2	—	490

Рисунок 26. Константа скорости реакции k_1 , температура активации $T_{акт.}$, кажущаяся энергия активации E_a , скорость реакции r для метатезиса пропилена на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием оксида молибдена на поверхности [46]

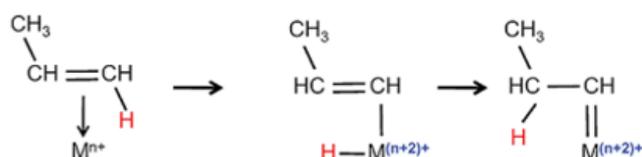
1.7. Механизм образования каталитически активных центров

В то время как в органометаллических катализаторах структура каталитически активного центра является в большей степени определённой и понятной, в гетерогенных катализаторах на основе нанесённых оксидов это, к сожалению, не так. Основная причина данного обстоятельства заключается в том, что из всего нанесённого оксида, каталитическую активность в той или иной степени проявляет лишь небольшая доля атомов поверхности. Одни авторы предполагают, что около 1-2 % поверхностных MoO_x фрагментов образуют металл-карбеновые центры [50,51]. Другие авторы утверждают, что при промотировании кобальтом доля активных поверхностных MoO_x форм может достигать до 15 % [52]. В любом случае, доля активных атомов молибдена небольшая, что

влечет за собой очевидные трудности в установлении механизма образования молибден-карбеновых центров [53].

Как уже было отмечено, непосредственно самой реакции метатезиса предшествует образование металл-карбеновых каталитических центров. Данные центры могут образовываться как непосредственно в ходе реакции, так и создаваться с помощью молекул, участие в самом метатезисе не принимающих [53–55]. В литературе нет единственного общепринятого механизма образования таких центров. Однако чаще всего выделяют четыре наиболее вероятных пути образования металл-карбеновых центров на гетерогенных оксидных катализаторах (Рис. 27).

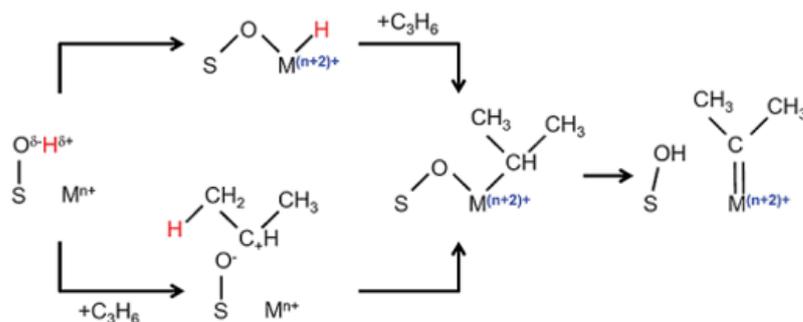
(а) механизм 1,2 – водородного сдвига



(б) π-аллильный механизм



(в) механизм с переносом Н



(г) механизм псевдо-Виттига

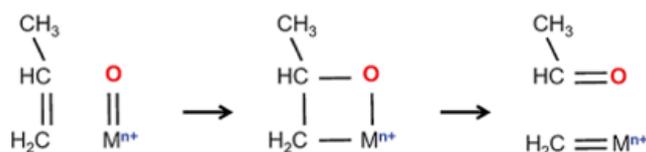


Рисунок 27. Четыре предполагаемых механизма образования металл-карбеновых каталитических центров на гетерогенных катализаторах (M – активный в метатезисе центр металла, S – носитель)

В случае (а) на первом этапе предполагается образование π -комплекса между олефином и координационно ненасыщенным ионом металла с последующим 1,2 – водородным сдвигом (механизм 1,2 – водородного сдвига) [56,57]. Во втором рассматриваемом механизме после образования π -комплекса происходит превращение π -аллил-гидридного интермедиата в металл-циклобутановый фрагмент (π -аллильный механизм) [58,59]. В случае (в) предполагают образование металл-кислородного интермедиата с помощью поверхностных брэнстедовских кислотных центров с последующим гидридным сдвигом (механизм с переносом H) [60]. Наконец, в случае (г) предполагается образование оксометаллциклобутана с последующим отщеплением карбонильного соединения (механизм псевдо-Виттига) [45,61,62]. Во всех случаях, кроме механизма псевдо-Виттига, присутствует реакция окислительного присоединения, в которой исходный металлический центр окисляется с потерей двух электронов. Данный факт является существенным недостатком для этих трёх моделей по причине того, что на практике процесс метатезиса проводится в невозстановительной атмосфере, иногда даже окислительной. Поэтому наличие восстановленных форм металла в реальных каталитических системах ожидать трудно [9].

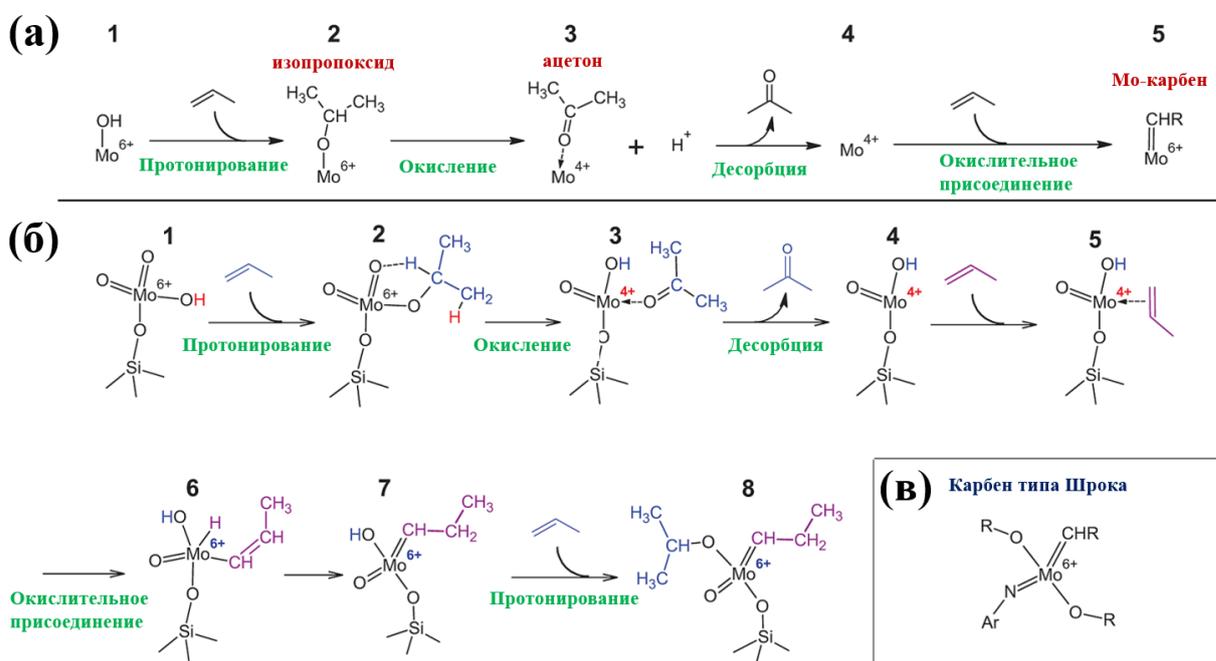


Рисунок 28. а) Общая схема образования Мо-карбеновых центров для системы $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ по результатам работы [63]; б) схема образования Мо-карбеновых центров из изолированных тетраэдрических молибден-содержащих структур поверхности; в) структура гомогенного катализатора Шрока, для аналогии

В сравнительно недавней работе авторы предположили новый путь образования активных в метатезисе центров через промежуточное образование изопропоксида и ацетона (Рис. 28) [63]. Исследовался механизм образования молибден-карбеновых центров на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$. В данной схеме особая роль отводится брэнстедовским кислотным центрам поверхности, благодаря которым собственно и происходит образование изопропоксидных фрагментов. Одновременно с этим авторы данной работы отвергают механизм псевдо-Виттига, который, однако, был предположен другими научными группами для вольфрам- [64] и рений-содержащих [61] систем.

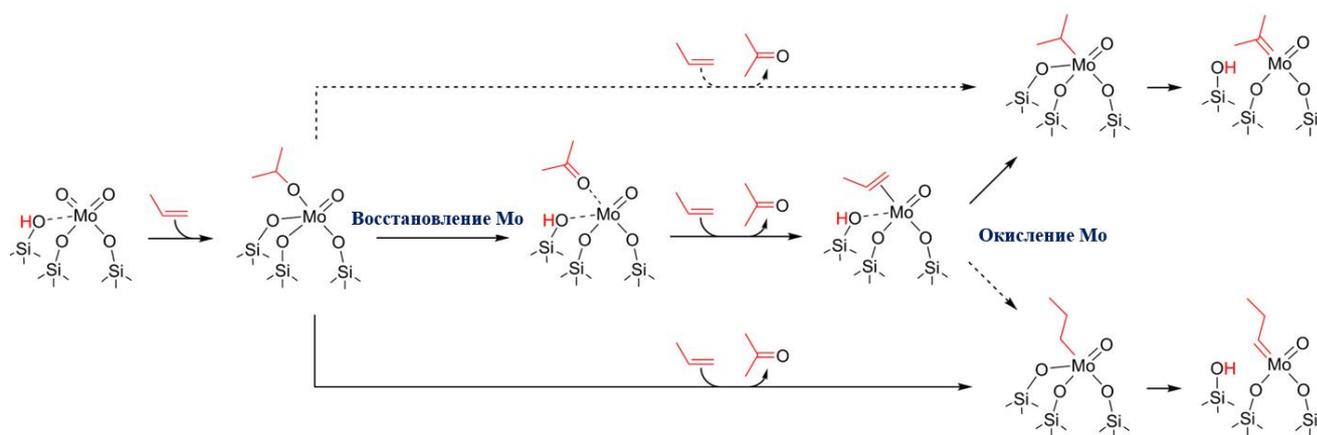


Рисунок 29. Предполагаемый механизм образования молибден-карбеновых центров на диоксо-центрах молибдена в системе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ по результатам [65]

В большинстве расчётных работ, посвященных реакции метатезиса низших олефинов, рассматриваются катализаторы типа $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Квантово-химические расчеты, к сожалению, не вносят критической ясности в механизм образования молибден-карбеновых центров. Данные стадии в них либо не рассматриваются, либо расчеты ведутся с учётом постулированных ранее в других работах механизмах [66,67]. Однако в своей недавней расчётной работе Хандзлик с коллегами показал, что в системе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ поверхностные диоксо- формы молибдена наиболее вероятно образуют молибден-алкилиденные центры через изопропоксидные интермедиаты (Рис. 29) [65]. В ходе данного исследования было показано, что поверхностные силанольные группы, взаимодействующие с диоксо- Mo(VI) или монооксо- Mo(IV) , могут играть ключевую роль в сложных многоступенчатых механизмах восстановления/инициирования, обеспечивая возможность протонирования алкена с прямым образованием алкокси- Mo(VI) или алкил- Mo(VI) . В ходе последующего депротонирования алкоксидного лиганда образуется

Mo(IV), силанольная группа восстанавливается. В то время как аналогичное депротонирование алкильного лиганда приводит к образованию алкилиденевого фрагмента Mo(VI). В качестве альтернативного пути рассматривается прямое превращение алкокси-Mo(VI) в алкил-Mo(VI) посредством межмолекулярного переноса водорода, в котором участвует молекула алкена.

С помощью экспериментов с изотопно-мечеными атомами в рамках реакции метатезиса длинноцепочечных олефинов на системе MoO₃/Al₂O₃ было выдвинуто предположение, что молибден-карбеновые каталитически активные центры образуются через π-аллильные интермедиаты [58]. Однако с помощью квантово-химических расчетов механизма образования карбеновых центров на системах Mo/H-Beta авторы заявляют, что наиболее вероятным маршрутом образования таких центров является механизм псевдо-Виттига [68] (Рис. 30).

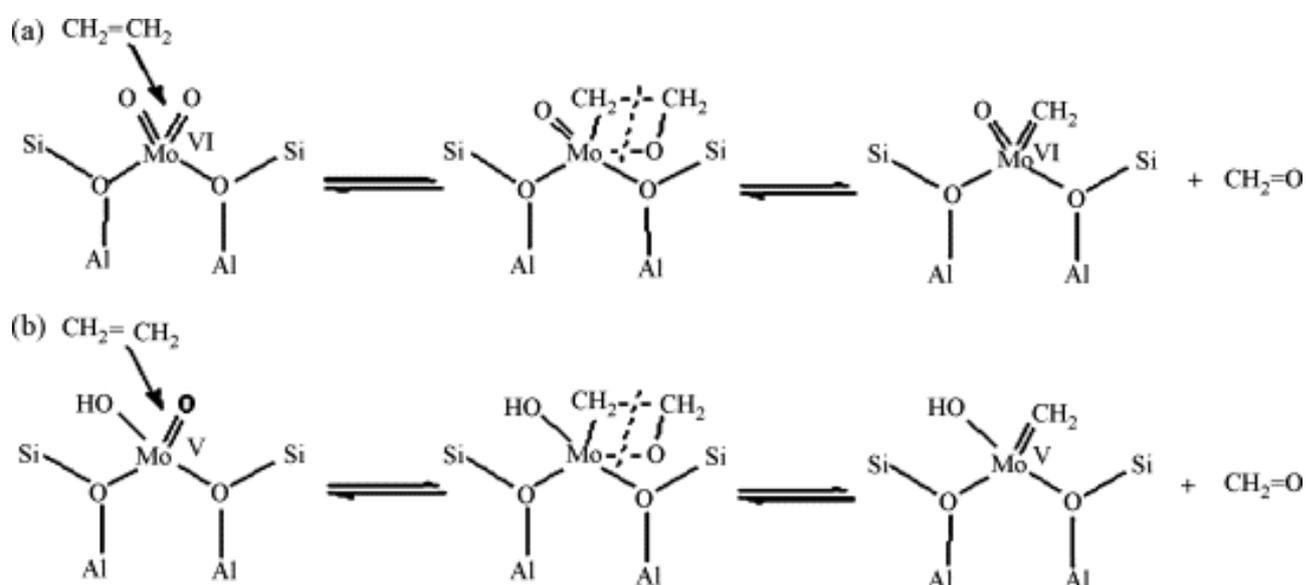


Рисунок 30. Предполагаемый механизм образования Mo-карбеновых центров по механизму псевдо-Виттига на системах Mo/H-Beta, где в качестве исходного фрагмента выступает Mo^{VI}O₂ или Mo^VO(OH) [68]

Довольно часто данные, получаемые с помощью квантово-химических расчётов, не согласуются друг с другом. Так, результаты недавнего квантово-химического исследования механизма образования каталитических центров на катализаторе MoO₃/SiO₂ получились в хорошем соответствии с путём образования молибден-карбеновых интермедиатов через промежуточную стадию образования ацетона [65].

В недавней работе, посвященной изучению механизма образования молибден-алкилиденовых центров в системе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, авторы пришли к выводу о его схожести с таковым на системе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [69] (Рис. 31). Было установлено, что на первом этапе активации поверхностных центров MoO_x , нанесённых на Al_2O_3 , в ходе метатезиса пропилена при $120\text{ }^\circ\text{C}$ происходит протонирование адсорбированного пропилена с образованием поверхностных изопророксидных частиц. Поверхностные изопророксиды в дальнейшем окисляются до ацетона, который координируется с поверхностными фрагментами MoO_x . На следующем этапе происходит десорбция ацетона с поверхности катализатора, в том числе по причине его довольно низкой температуры кипения, составляющей $56\text{ }^\circ\text{C}$. Десорбция ацетона приводит к восстановлению поверхностных центров MoO_x из Mo^{6+} в Mo^{4+} . Данное обстоятельство открывает путь к последующей координации другой молекулы пропилена за счет окислительного присоединения (образование поверхностных карбеновых комплексов $\text{Mo}=\text{CH}_2$ и $\text{Mo}=\text{CHCH}_3$), в ходе которого происходит повторное окисление поверхностных молибденовых центров обратно в Mo^{6+} . Важно учитывать, что при температурах выше $210\text{ }^\circ\text{C}$ ацетон также может разлагаться на стабильные ацетатные частицы, закрепляющиеся на поверхности. Данные фрагменты блокируют последующую адсорбцию пропилена на центрах MoO_x , что делает последующее проведение реакции на таких участках невозможным.

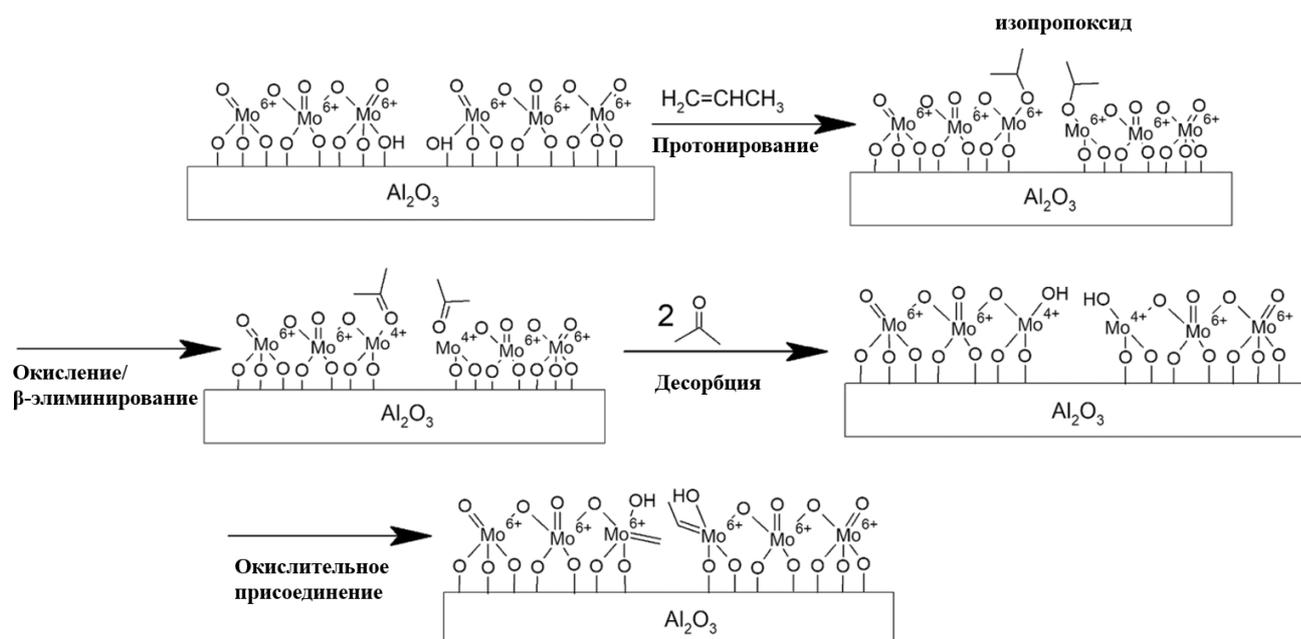


Рисунок 31. Предлагаемый механизм активации олигомерных центров MoO_x , связанных с поверхностными кислотными группами $\text{OH}-\mu 1/3-\text{Al}$ (V/VI) [69]

Таким образом становится понятно, что в литературе не существует однозначно определенного механизма образования молибден-карбеновых центров. По всей видимости, этот механизм отличается для различных молибденсодержащих каталитических систем и в значительной степени зависит от используемого носителя.

1.8. Структура носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Современные представления о структуре поверхности оксидов алюминия, активно развивающиеся в течение последних 50-ти лет, главным образом основываются на информации, полученной с помощью комбинации данных колебательной спектроскопии и квантово-химических расчётов в рамках теории функционала электронной плотности. По причине развитой поверхности и других важных свойств, наибольшее применение в качестве носителя для активной молибден-оксидной фазы нашла гамма-форма оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является продуктом разложения бёмита AlOOH в соответствии со схемой, представленной на рисунке 32 [70].

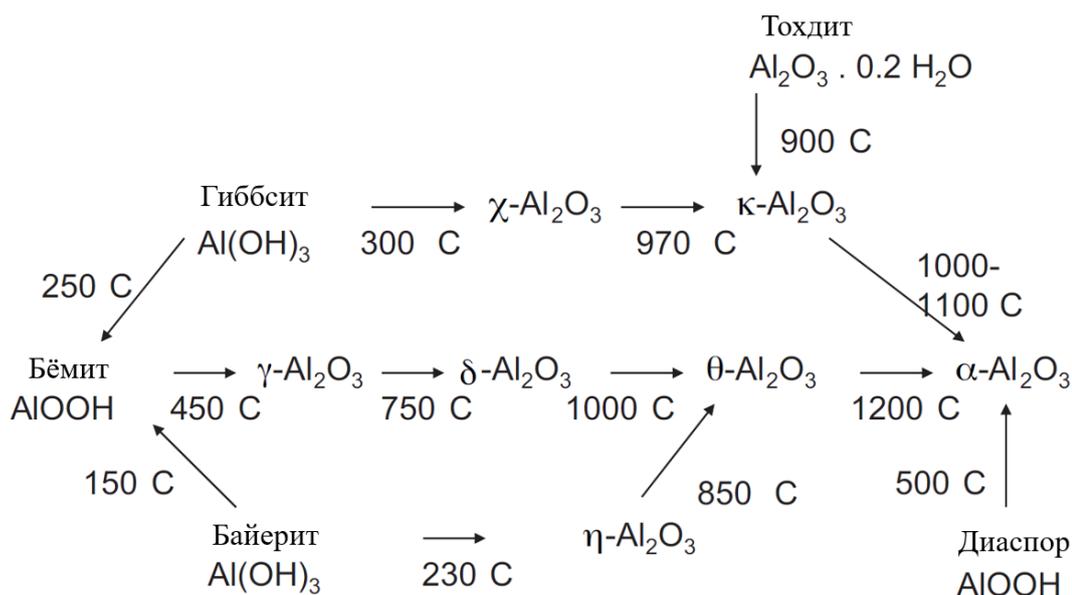


Рисунок 32. Основные модификации оксида алюминия, образующиеся при его твердофазных превращениях [70]

С учетом особого интереса к изучению свойств гидроксильных групп поверхности оксида алюминия, в последнее время был достигнут значительный прогресс в понимании структуры полиморфных модификаций оксидов алюминия, в том числе, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В различные исторические промежутки для описания экспериментальных данных, получаемых с помощью методов электронной микродифракции, ПЭМ,

ИК-спектроскопии и др., было предложено большое количество так называемых «классических» моделей структуры гамма-формы оксида алюминия [71–75]. Все предложенные модели в той или иной степени подходят для описания экспериментальных спектроскопических данных. Однако появлялись экспериментальные факты, объяснить которые в рамках данных моделей не представлялось возможным. Именно поэтому «классические» модели с течением времени развивались и уточнялись. Делалось это главным образом для их более точного соответствия с получаемыми экспериментальными фактами и проводимыми квантово-химическими расчетами [76–78]. Основное дополнение в новых моделях γ - Al_2O_3 заключается в том, что они в большинстве своём допускают существование на поверхности Al_2O_3 пентакоординированного иона алюминия.

В основе моделей гамма-оксида алюминия лежит кубическая дефектная (нестехиометрическая) шпинельная структура, хотя, как указывают некоторые авторы [79], данное начальное предположение не является безапелляционным. В общем случае структуре кубической шпинели удовлетворяют соединения со стехиометрией AB_2O_4 , где двухвалентные катионы A^{2+} имеют тетраэдрическое окружение (T_d), а трёхвалентные B^{3+} – октаэдрическое (O_h). В элементарной ячейке структуры нормальной шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионы A^{2+} занимают 8 позиций) и 32 октаэдрическими (катионы B^{3+} занимают 16 позиций). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях, выделяют следующие структуры шпинелей: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 8 октаэдров занято ионами B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные (Рис. 33).

В случае γ - Al_2O_3 предполагают, что катионы Al^{3+} только частично занимают одинаковые T_d и O_h пустоты, оставляя другие вакансии незанятыми. Таким образом, процент катионов в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении может теоретически варьироваться от 25 % T_d и 75 % O_h , до 37,5 % T_d и 62,5 % O_h . Методами ^{27}Al ЯМР ВМУ, рентгеновской дифракции и нейтронографии было установлено, что в γ - Al_2O_3 ~ 25-33 % всех атомов алюминия находятся в тетраэдрическом, а оставшиеся в октаэдрическом окружении [80]. Однако некоторые исследователи предполагают наличие катионов

алюминия в позициях, несвойственных стехиометрическим шпинелям. В ^{27}Al ЯМР ВМУ часто идентифицируют сигналы, которые приписывают пентакоординированным или сильно искаженным тетракоординированным ионам алюминия [81,82]. Стоит отметить тот факт, что некоторые авторы отвергают возможность существования алюмооксидных пентаэдров, основываясь на базовых кристаллографических принципах [79]. Некоторые исследователи рассматривают структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как тетрагональную, получаемую искажением кубической решётки вдоль одной из кристаллографических осей и заполнением нешпинельных вакансий так, что процент ионов алюминия в тетраэдрическом окружении составляет 32,8 %, тогда как в октаэдрическом 67,2 % [83,84].

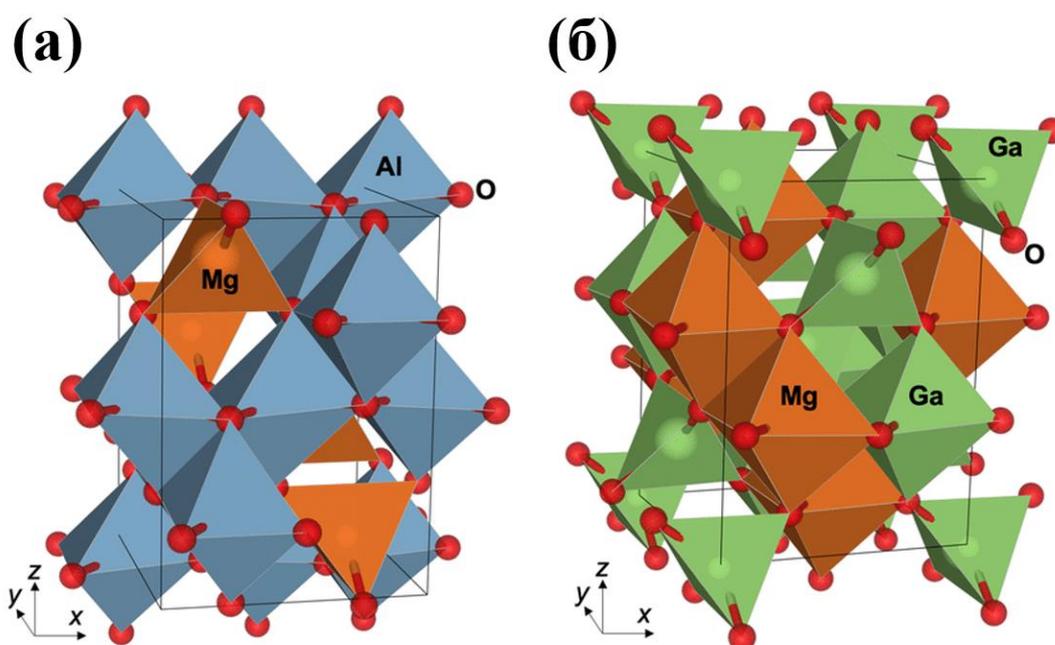


Рисунок 33. Примеры элементарных ячеек: а) нормальной шпинели MgAl_2O_4 ;
 б) обращённой шпинели MgGa_2O_4

Расчетные работы, которые, как предполагалось, внесут большую ясность в строение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так же, к сожалению, не дают однозначности в определении структуры оксида алюминия. Так, группы Диня [43,44] и Крокидиса [85], используя квантово-химические расчеты, установили, что нешпинельная структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является более устойчивой, чем альтернативная шпинельная, тогда как Феррейра с коллегами [86] показал, что шпинельная структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которой тетраэдрическое окружение имеют 37,5 % ионов алюминия, а оставшиеся ионы алюминия находятся в октаэдрическом окружении, имеет лучшую сходимость с экспериментальными данными, чем нешпинельная, предложенная Крокидисом. В свою очередь, в результате расчета

спектров ^{27}Al ЯМР ВМУ для различных предполагаемых структур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стало ясно [87], что лучшую сходимость с экспериментальными спектрами имеет модель шпинельного типа с группой симметрии $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с 32 формульными единицами, в которой 64 % ионов алюминия находятся в октаэдрическом, 34,4 % в тетраэдрическом и 1,6 % в пентаэдрическом окружении.

Что касается поверхности оксида алюминия, то она классически исследуется методами ЯМР ВМУ и ИК-спектроскопии. Однако ^1H ЯМР ВМУ спектры являются зачастую трудноинтерпретируемыми. Обычно с большой уверенностью выделяют два основных сигнала (Рис. 34). Сигнал с химическим сдвигом -0,2 м.д. относят к семейству основных терминальных ОН-групп, широкий сигнал при 1,9 м.д. приписывают более кислым мостиковым ОН-группам [88].

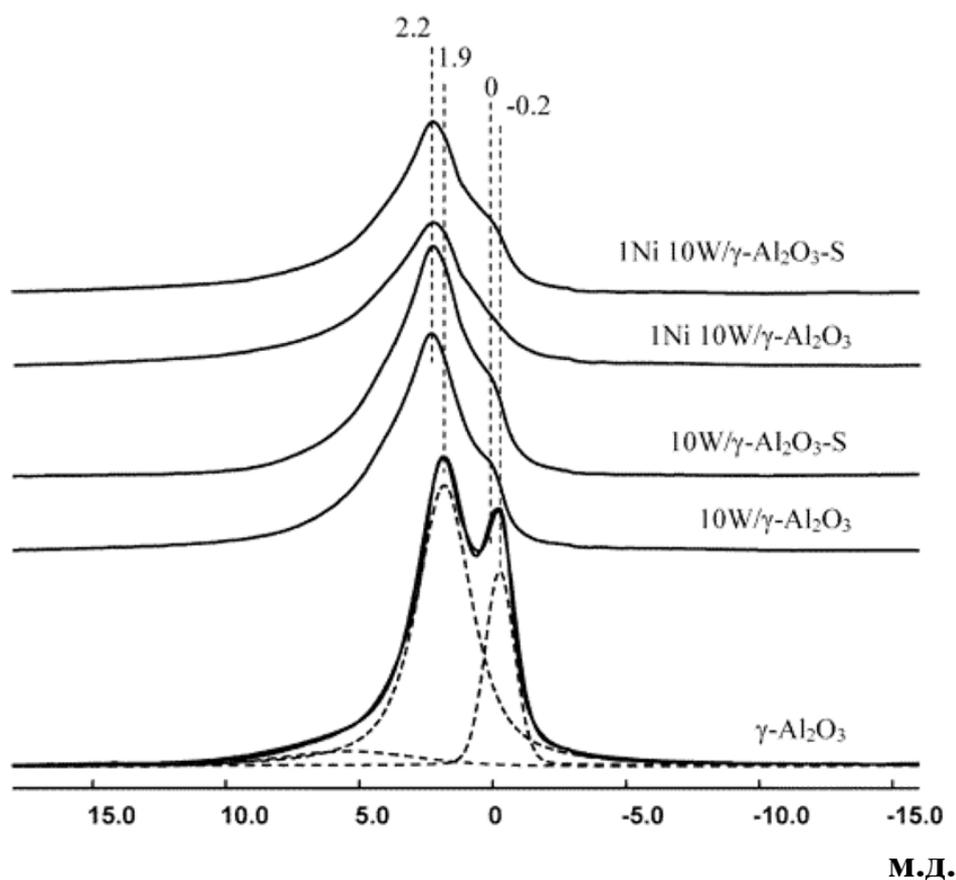


Рисунок 34. ^1H ЯМР ВМУ спектры образцов $\text{Ni-W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, зарегистрированные при скорости вращения 10 кГц [88]

Значительно сильнее исследована поверхность оксида алюминия с помощью методов ИК-спектроскопии. В рамках первых интерпретаций инфракрасных спектров поверхности оксида алюминия, сделанных группами Пери, Цыганенко с Филимоновым,

Кнёцингера с Ратнасами [72,73,75], рассматривались срезы шпинельной модели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по различным кристаллографическим плоскостям. Данные модели в последующем модифицировались [76,89]. С помощью квантово-химических расчетов, главным образом в работах Фрипиата [90] и Диня [43], было установлено, что даже на идеальных поверхностях оксида алюминия, локальное окружение ОН групп является крайне сложным и полностью его описать с помощью ранее предложенных моделей невозможно. Кроме того, такие факторы как тип применяемого прекурсора для синтеза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, количество в нём примесей, метод получения оксида алюминия, условия предобработки образца в ИК ячейке и многие другие, влияют на конечную структуру гидроксильного покрова $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Что, несомненно, приводит к её разного рода искажениям, которые в свою очередь выливаются в неоднозначность интерпретации ИК спектров области ОН-колебаний (Рис. 35). Крайне важен следующий факт о гидроксильном покрове γ -формы оксида алюминия. Поверхность кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена в основном плоскостью (110), которая занимает 70-80 % площади. Поверхность (100) является менее распространенной, и её доля составляет в среднем 17 %. Поверхность (111) также может быть обнажена, но вероятность такого обнаружения зависит от большого количества условий синтеза оксида алюминия.

Полоса, см^{-1}	Цыганенко	Кнёцингер	Буска	Динь
3785-3800	I	Ib (tetr)	I (tetr)	НО- $\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}$ (110)
3760-3780	I	Ia (oct)	I (tetr-vac)	НО- $\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$ (100)
3745	II	IIb (tetr-oct)		
3730-3735	II	IIa (oct-oct)	I (oct)	НО- $\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}$ (110)
3710	III	III	I (oct-vac)	
3690	III	III	II	НО- $\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}$ (110)
3590	H-bonded	III	II	НО- $\mu_3\text{-Al}_{\text{VI}}$ (100)

Рисунок 35. Интерпретация ИК-спектров области ОН-колебаний в рамках различных моделей строения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [78]

Подводя итог, с большой долей уверенности можно сказать о том, что в настоящий момент большинство авторов выделяют 7 полос поглощения, характерных для поверхностных ОН групп $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различного окружения [91].

1.9. Промоторы для систем на основе Al_2O_3

Для нанесённых на оксид алюминия систем было предложено значительное число промоторов, модифицирующих те или иные свойства катализатора. Одним из промоторов оксида алюминия выступает SiO_2 [49,92]. Существует ряд работ, в которых катализатором метатезиса выступает оксид молибдена, нанесённый на смешанную $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу. Так, Хан с коллегами исследовали процесс метатезиса бутилена-2 и этилена на системах, представляющих собой оксид молибдена, нанесенный на SiO_2 , Al_2O_3 , и смешанные $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носители [93]. Лучшие показатели активности были достигнуты при использовании в качестве носителя смеси 40 мас. % SiO_2 и 60 мас. % Al_2O_3 . Предполагается, что добавление SiO_2 к носителю позволяет добиться возрастания брёнстедовской кислотности, что благоприятно сказывается на активности в метатезисе как изолированных, так и олигомерных MoO_x поверхностных фрагментов катализатора.

Тетраметилолово является промотором, введение которого значительно увеличивает активность молибденсодержащих катализаторов в метатезисе [51,94]. В своей работе [51] Хандзлик установил, что обработка системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ тетраметилоловом приводит к возрастанию количества каталитически активных центров и, как следствие, активности катализатора в метатезисе пропилена на порядок. Похожего результата по увеличению количества активных центров удалось достичь при использовании в качестве катализатора систем, классически используемых в гидроочистке – $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. при промотировании молибден-алюминиевой системы оксидом кобальта [52].

Интересными являются результаты, полученные и опубликованные группой Е. Кондратенко в нескольких работах [95–98]. В данных исследованиях авторы модифицировали носитель для Мо-оксидной фазы различными добавками и исследовали их влияние на протекание метатезиса этилена и бутилена-2 в пропилен (в работе [98] использовали механическую смесь ZnO и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$). В основном эти работы носят практический характер и исследование природы промотирующего эффекта в статьях практически не приводится. Так, в исследовании [95] в качестве носителя были использованы как индивидуальные оксиды ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , так и смешанные $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Рис. 36). Авторами заявляется значительное увеличение активности катализаторов в случае использования смешанных оксидов, однако причина такого поведения не исследуется. В работе [96] авторы промотировали

носитель AlSiO_x добавками оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Заявляется, что введение данных соединений увеличивает активность нанесенных на такие подложки оксидов молибдена в разы. Хотя данные промоторы являются классическими для катализаторов многих процессов, например, для катализаторов процесса Фишера-Тропша, причина активности таких добавок в метатезисе не ясна.

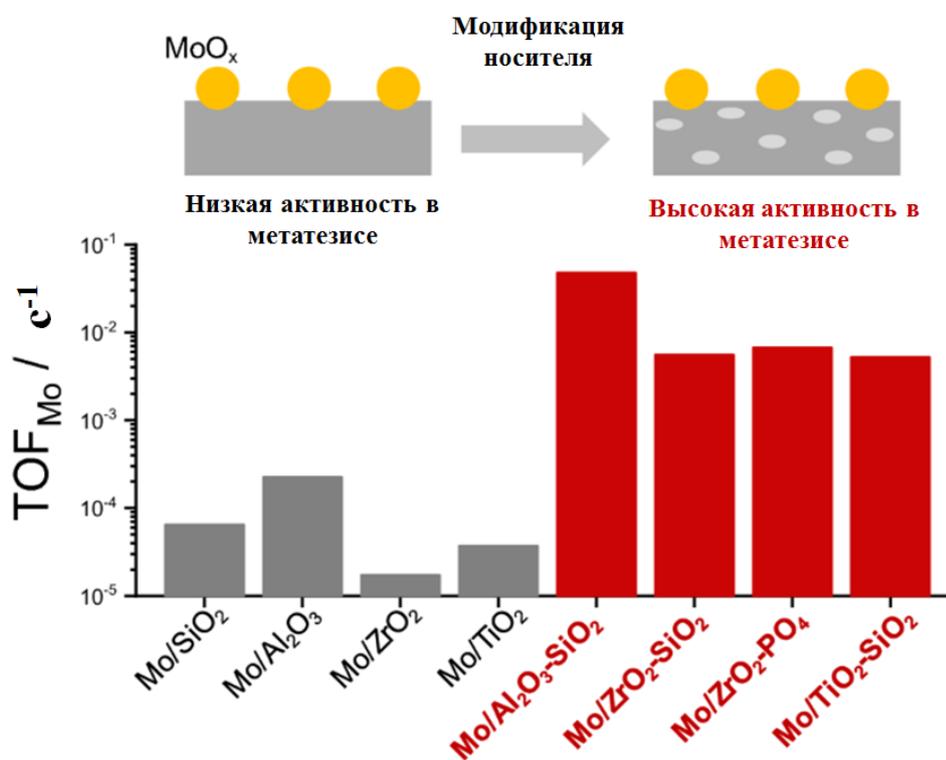


Рисунок 36. Сравнение активности Mo-содержащих катализаторов [95]

Похожий подход, но с большим углублением в природу промотирующего эффекта был использован в работе И. Вахса с коллегами [99]. На данной работе стоит остановиться подробнее. В качестве носителя для MoO_x фазы был использован оксид алюминия, модифицированный 5-15 мас. % TaO_x , который вводился на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки по влагоемкости (Рис. 37). Оксид тантала взаимодействовал с гидроксильными группами оксида алюминия, и это взаимодействие приводило к тому, что оксид молибдена закреплялся при взаимодействии с более кислыми OH-группами поверхности оксида алюминия. Такое промотирование в несколько раз увеличивало активность катализатора в реакции метатезиса пропилена. Авторами было установлено, что количество активных MoO_x -центров в реакции и параметр TOF в большей степени определяются не степенью олигомеризации поверхностных фрагментов оксида молибдена, а природой гидроксильных групп поверхности носителя, с которыми связывается оксид молибдена.

Также важно, что авторами не было найдено взаимосвязей между природой поверхностных кислотных центров и активностью катализатора. Однако для поиска этой взаимосвязи использовался только метод ИК-спектроскопии адсорбированного аммиака.

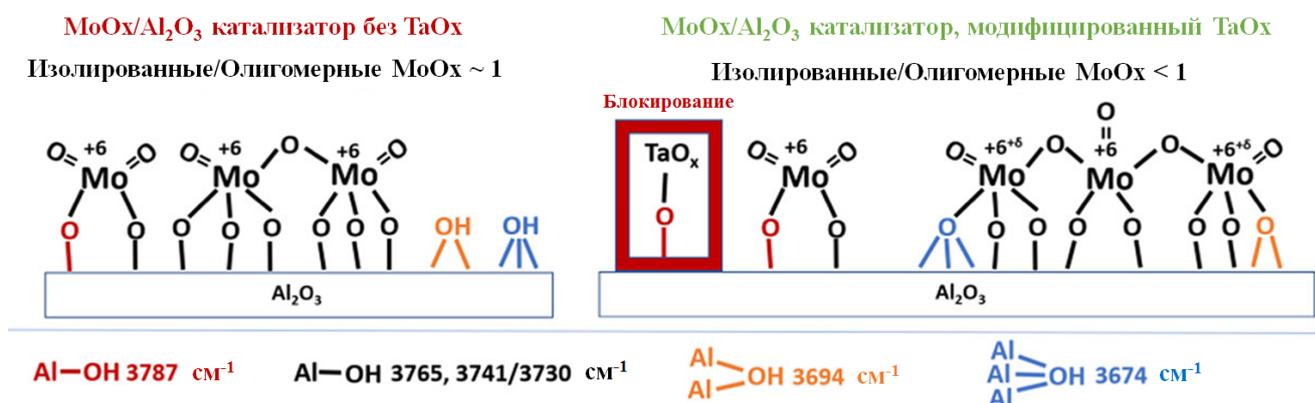


Рисунок 37. Структура промотированных танталом катализаторов [99]

Стоит отметить, что в качестве промоторов молибденсодержащих катализаторов метатезиса возможно использование не только металлсодержащих добавок. Так, Е. Кондратенко с коллегами в работе [97] впервые использовал неметаллические промоторы P, S, Cl для носителя SiO₂ молибденоксидной фазы. Полученные системы были испытаны в метатезисе этилена и бутилена-2 в пропилен. По своей эффективности модификаторы расположились в ряду P ≫ S ~ Cl. Заметно более сильный промотирующий эффект фосфора был связан с тем, что такое модифицирование приводило к образованию поверхностных гидроксидов особого типа, которые способствовали адсорбции бутилена-2 и облегчали превращение MoO_x в карбеновые фрагменты Mo=CH-CH₃. В целом, модифицирование оксида алюминия различными неметалл-содержащими добавками применяется для улучшения его тех или иных свойств для создания катализаторов других процессов. Широко используются приёмы фторирования γ-Al₂O₃ для модифицирования его кислотных свойств [100–103]. Также известны методы промотирования кислотных свойств катализаторов дегидрирования пропана и парового риформинга метана, VO_x/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ соответственно, путём введения добавок бора [104–106]. Сравнительно новым подходом для изменения кислотных свойств Al₂O₃ является его модифицирование добавками (NH₄)₂SiF₆. Такой подход, без детального исследования промотирующего эффекта, был использован для улучшения свойств бифункционального Cu-ZnO/Al₂O₃ катализатора гидрирования CO₂ в метанол и диметилвый эфир [107].

1.10. Системы MoO₃/цеолит в метатезисе низших олефинов

В то время как существует довольно ограниченное количество методик для модифицирования свойств носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, варьировать свойства цеолитных подложек возможно в заметно более широких пределах [108–111]. Среди различных цеолитов особо стоит выделить материалы структурного типа MFI. Алумосиликатный каркас цеолитов данного типа состоит из 5-членных колец, которые связаны между собой атомами кислорода (Рис. 38). Один из ярких представителей цеолитов со структурным типом MFI является ZSM-5. Материалы такой структуры обладают трехмерной системой каналов двух типов. Одни располагаются в направлении (010) с характерными размерами $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$. В то время как другие располагаются вдоль направления (001) и имеют размеры $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$. Структура цеолитов типа MFI характеризуется орторомбической сингонией с группой симметрии Pnma. В цеолитах структурного типа MFI отношение Si/Al классически варьируется от 10 до ∞ . Цеолит типа MFI, в котором полностью отсутствует структурный алюминий, называется силикалит-1.

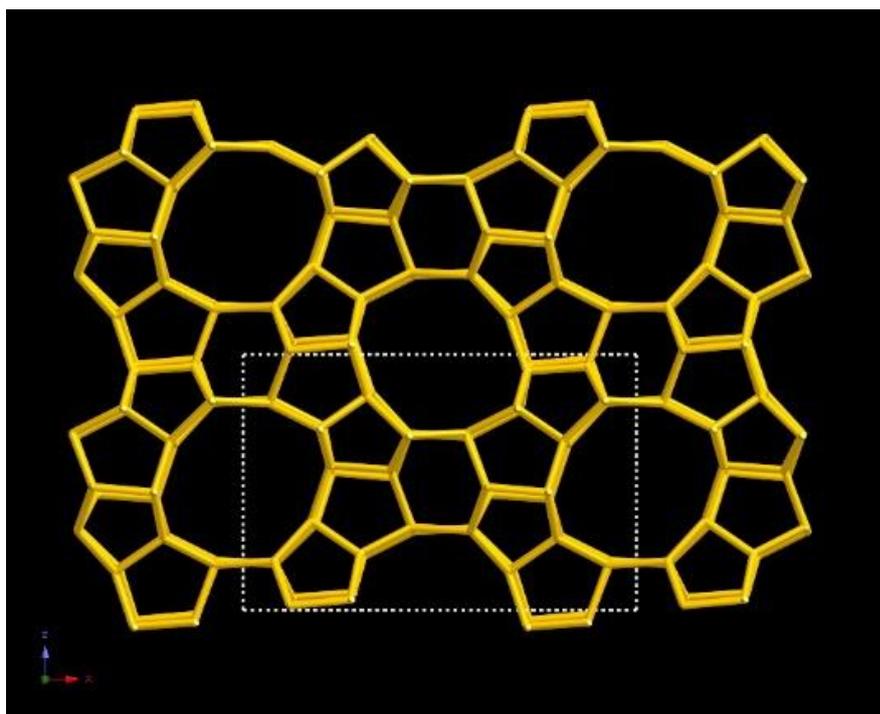


Рисунок 38. Структура цеолита типа MFI. Вид вдоль оси (010)

Синтез цеолита типа MFI, как и других цеолитов, как правило, осуществляется из аморфных источников кремния и алюминия, путём гидротермальной кристаллизации в автоклаве [112]. Возможно также использование кристаллических источников кремния, включая другие цеолиты, и замена гидротермальной кристаллизации на кристаллизацию

сухого геля в присутствии водяного пара. Для деполимеризации Т-О-Т связей (Т = Si, Al) в исходных реагентах и полимеризации с образованием структуры цеолита, необходим т.н. «минерализующий агент» - гидроксид- или фторид-анион [113]. В свою очередь, для формирования решётки цеолита необходим темплат или структурообразующий агент – органическое основание или катион металла, структура и размер которого соответствуют размеру и топологии пор цеолита. В диапазоне составов $0,9 \pm 0,2 M_{(2/n)}O : Al_2O_3 : 5-100 SiO_2 : 0-40 H_2O$ (M = Na, K) кристаллизация цеолитов MFI возможна без использования органических темплатов [114]. Однако получение высококремнистого ($Si/Al > 20$) цеолита MFI возможно лишь с использованием органических темплатов, таких как гидроксид тетрапропиламмония. Следует отметить, что высококремнистые цеолиты обладают высокой термостабильностью (до 1300 °С) и кислотостойкостью, в отличие от низкокремнистых цеолитов, которые распадаются при температуре 650-700 °С. Протонная форма цеолита ZSM-5 имеет высокую брёнстедовскую кислотность. Содержание кислотных протонов цеолитах типа MFI пропорционально содержанию алюминия в каркасе.

Для ряда структурных типов цеолитов, включая MFI, известны двумерные формы, толщина которых сопоставима или даже равна размерам элементарной ячейки. В последние годы они привлекают к себе широкий интерес. Причин тому несколько. Основная заключается в том, что за счёт значительного снижения диффузионных ограничений для молекул, подобные материалы позволяют как повысить активность и стабильность к деактивации из-за коксовых отложений в сравнении с трёхмерными цеолитами в известных реакциях, так и перерабатывать субстраты, неспособные проникать в поры обычных цеолитов [115]. Одной из подобных морфологий цеолита типа MFI, является SPP (Self-pillared pentasil). Данный материал представляет собой неупорядоченную систему пересекающихся слоёв цеолита MFI, толщина каждого из которых имеет порядок 2-3 нм, что составляет несколько элементарных ячеек. В отличие от других форм нанослоистых цеолитов типа MFI, таких как «наногубка» [116], для получения которых требуются довольно сложные по строению органические темплаты, материал SPP может быть получен с использованием коммерчески доступного тетрабутиламмония гидроксида (ТБАОН) [117]. Таким образом, доступность реагентов для синтеза и улучшенные по сравнению с классическими цеолитами типа MFI диффузионные свойства определяют привлекательность использования материалов типа

SPP в качестве компонента катализаторов различных процессов, в том числе, метатезиса низших олефинов.

1.11. Выбор направлений и методов исследования

Обзор имеющихся в литературе источников позволил заключить, что каталитические системы на основе оксида молибдена, нанесённого на носитель оксид алюминия, являются востребованными, однако уступают по активности катализаторам на основе оксида вольфрама. Представляется целесообразным изучить возможные способы повышения активности Мо-содержащих систем в диспропорционировании лёгкого алкена пропилена, в частности, введением кислотных добавок. Ввиду сложности каталитических композиций необходимо было изучить отдельно кислотные свойства носителя, промотированного носителя, нанесённого катализатора до и после модифицирования. Помимо каталитических испытаний серий созданных образцов следует провести их анализ комплексом физико-химических методов исследования, поскольку стадия активации олефинов на таких системах требует экспериментального подтверждения, несмотря на многообразие предложенных в литературе механизмов.

Таким образом, на основании анализа литературных данных были сформулированы следующие направления исследования, указанные во введении:

- 1) Тестирование фтор- и борсодержащих промоторов, введение которых позволило бы увеличить каталитическую активность систем на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе низших олефинов;
- 2) Установление влияния промоторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические свойства системы;
- 3) Определение каталитических свойств промотированных систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции метатезиса пропилена;
- 4) Установление влияния кислотности катализатора на формирование активных центров и протекание реакции метатезиса пропилена;
- 5) Разработка способа повышения активности катализаторов метатезиса низших олефинов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые реагенты

В работе были использованы реагенты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Используемые в работе реагенты

Реагент	Производитель	Чистота
Гидроксид тетрапропиламмония (C ₃ H ₇) ₄ NOH, 1 М водный раствор (ТПАОН)	Alfa Aesar	ч.д.а.
Гидроксид тетрабутиламмония (C ₄ H ₉) ₄ NOH, 40 %-ный водный раствор (ТБАОН)	Alfa Aesar	ч.д.а.
Тетраэтоксисилан (ТЭОС), (CH ₃ CH ₂ O) ₄ Si	Alfa Aesar	ч.д.а.
Изопропоксид алюминия, Al(<i>i</i> -PrO) ₃	Alfa Aesar	ч.д.а.
Нитрат алюминия, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Alfa Aesar	ч.д.а.
Гептамолибдата аммония тетрагидрат, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Реахим	ч.д.а.
Гидрофторид аммония, NH ₄ HF ₂	Реахим	х.ч.
Бёмит, AlO(OH)	Sasol	х.ч.
Борная кислота, H ₃ BO ₃	РМ Инжиниринг	х.ч.
Гексафторосиликат аммония, (NH ₄) ₂ SiF ₆	Aldrich	х.ч.

В синтезах использовали дистиллированную воду.

2.2. Синтез промотированных катализаторов MoO₃/Al₂O₃

Нанесённые оксидные катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости в соответствии со следующей методикой:

1. Бёмит прокаливали в печи при 550 °С в течение 5 ч для получения γ -Al₂O₃.
2. Навеску γ -Al₂O₃ пропитывали растворами модификаторов NH₄HF₂, (NH₄)₂SiF₆, H₃BO₃ из расчета на 1-6 мас. % F или B;
3. Оставляли пропитанный образец под пленкой при комнатной температуре на 24 ч;

4. Образец высушивали в сушильном шкафу при 110 °С и прокаливали в печи при 550 °С в токе воздуха в течение 5 ч. Скорость подъема температуры составляла 2 °С/мин;
5. Полученный модифицированный оксид алюминия пропитывали раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ по влагоемкости аналогично шагам 2-3 из расчёта на 9 мас. % MoO_3 ;
6. Образец высушивали в сушильном шкафу и прокаливали в печи при 550 °С в токе воздуха в течение 5 ч.

Шаги 2-4 не проводили для образца с 0 мас. % F.

2.3. Синтез катализаторов $\text{MoO}_3/\text{MFI}(\text{SPP})$

Исходная смесь для синтеза нанокристаллического цеолита MFI имела следующий мольный состав: SiO_2 : 0,008 Al_2O_3 : 0,357 ТПАОН : 16 H_2O . Смесь готовили из расчета на 5 г исходного ТЭОС¹. На первом этапе растворяли нитрат алюминия в водном растворе ТПАОН, после чего по каплям добавляли ТЭОС при интенсивном перемешивании. После 24 ч перемешивания смесь перемещали в тефлоновый вкладыш автоклава и помещали на 72 ч в сушильный шкаф при температуре 180 °С. По окончании кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора центрифугированием, которое проводили на лабораторной центрифуге Sigma-16 со скоростью вращения ротора центрифуги 10000 оборотов/мин. Затем твердый продукт промывали дистиллированной водой до pH = 9 и высушивали при 60 °С в течение 24 ч.

Исходная смесь для синтеза SPP имела следующий мольный состав: SiO_2 : (0-0,0125) Al_2O_3 : 0,25 ТБАОН : 14,2 H_2O . Смесь готовили из расчета на 33 г исходного ТЭОС. В качестве источника алюминия использовали изопропоксид. Полученную смесь перемешивали без нагревания на воздухе 48 ч, удаляя испаряющуюся воду потоком воздуха. Затем полученный гель помещали в автоклав, который затем оставляли на 48 ч в сушильном шкафу при 140 °С. После извлечения из автоклава продукт фильтровали, высушили и прокалили при 550 °С в течение 3 ч.

После высушивания образцы прокаливали при 550 °С в течение 5 ч в токе осушенного воздуха. Скорость подъема температуры составляла 2 °С/мин.

Полученные образцы пропитывали раствором гептамолибдата аммония, исходя из влагоемкости, составляющей 1,27 г/г цеолита (MFI) или 1,75 г/г цеолита (SPP). Растворы молибдата аммония концентрации, соответствующей массовой доле MoO_3 от массы

¹ Автор благодарит м.н.с. Д.В. Брутера и Б.Ю. Янжимаева за приготовление образцов катализаторов с цеолитным носителем

прокаленного образца, равной 9 мас. % готовили путём перемешивания парамолибдата аммония с водой до полного растворения навески. После пропитки образцы оставляли при комнатной температуре на 24 ч, затем сушили при 110 °С, после чего прокаливали при 550 °С в течение 5 ч в токе осушенного воздуха. Скорость подъёма температуры составляла 2 °С/мин.

2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов

Элементный анализ всех образцов, представленных в работе, определяли² с помощью метода *рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФЛА)*. Для проведения анализа 100 мг образца прессовали в таблетку диаметром 2 см с ~ 1 г порошкообразной борной кислоты. Анализ таблеток проводили на спектрометре Thermo Scientific ARL PERFORM'X WDXRF с операционной родиевой трубкой и ускоряющим напряжением 2,5 кВ.

Фазовый состав образцов определяли³ методом *рентгенофазового анализа (РФА)*. Измерения проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Tongda TD-3700 на CuK α излучении с линейным полупроводниковым детектором Mythen1D в диапазоне 5-80° с шагом 0,05° 2 θ .

Размер и морфологию кристаллов исследовали⁴ методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)*. Предварительно на поверхность образцов напыляли слой золота. Измерения проводили на микроскопе Hitachi TM3030 с ускоряющим напряжением 5 кВ. Элементные карты получены на встроенном энергодисперсионном спектрометре Oxford-EDX Ultim®-max.

Пористую структуру характеризовали⁵ *методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота* на приборе ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы подвергали термовакuumной обработке при 300 °С до остаточного давления 2·10⁻⁶ бар. Изотермы сорбции N₂ при -196 °С регистрировали в виде зависимостей объема сорбированного азота при н.у. (см³/г) от относительного давления

²Автор благодарит к.х.н. С.Е. Сорокина за исследование образцов с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного элементного анализа

³ Автор благодарит к.х.н. И.В. Добрякову за анализ образцов методом РФА

⁴ Автор благодарит инженера А.Б. Солопова за анализ морфологии материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии

⁵ Автор благодарит мех. А.Д. Казенину за анализ пористой структуры цеолитных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

p/p_0 , где p_0 – давление насыщенных паров азота при $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Общий объем пор определяли по адсорбции азота при $p/p_0 = 0,95$.

Спектры **рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)** регистрировали⁶ на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK). Для генерации фотоэлектронов использовали монохроматическое рентгеновское излучение $\text{AlK}\alpha$ (1486,7 эВ). Энергия пропускания при регистрации спектров составляла 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Анализ сигналов в полученном спектре проводили с помощью программы Casa XPS.

Температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД NH_3) проводили⁷ на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании “УНИСИТ” (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Эксперимент по ТПД NH_3 проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Спектры **комбинационного рассеяния** регистрировали с использованием КР-спектрометра высокого разрешения Horiba-Jobin Yvon LabRam HR Evolution. Использовался лазер длиной волны 355 нм (Cobolt Zouk 20). Лазер фокусировали на образцах с помощью конфокального микроскопа с объективом LMU-10x-UVB. Перед экспериментами лазер был откалиброван с использованием кремниевого эталона. Для каждого эксперимента фракцию катализатора 0.5-1.0 мм помещали в модифицированную ячейку для *in situ* измерений Harrick HVC-MRA-5 (Рис. 39). Перед детектированием спектров КР образцы прокаливали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в токе осушенного воздуха (15 мл/мин), пропускаемого через колонки с адсорбентами – активированным углём и цеолитом 5 \AA – в течение 1 ч для удаления адсорбированной воды. Спектры КР регистрировали также в токе осушенного воздуха (15 мл/мин), пропускаемого через колонки с адсорбентами, при комнатной температуре.

⁶ Автор благодарит к.ф.-м.н. К.И. Маслакова за анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

⁷ Автор благодарит м.н.с. В.А. Воробкало за анализ кислотности образцов методом ТПД NH_3



Рисунок 39. Ячейка Harrick HVC-MRA-5 для метода спектроскопии КР *in situ*

Спектры *ядерного магнитного резонанса* при вращении под магическим углом (**ЯМР ВМУ**) получали⁸ на спектрометре Bruker AVANCE-II-400 с магнитным полем 9,4 Тл. Ротор из оксида циркония диаметром 4 мм заполняли образцом (~100 мг) и переносили в спектрометр. Стандартная скорость вращения составляла 8 кГц. Химический сдвиг определяли относительно тетраметилсилана ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

Спектры ИК регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet Protege 460 с использованием МСТ-детектора, охлаждаемого жидким азотом. При съёмке спектров разрешение составляло 4 см^{-1} . Диапазон регистрации $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Исследуемый образец перед съёмкой прессовали при $\sim 10 \text{ МПа}$ в диск площадью 2 см^2 и массой 10-20 мг. Далее образец в виде таблетки переносили в вакуумную систему (Рис. 40), оснащённую печью для нагрева образца, датчиком абсолютного давления (mks-Baratron), датчиком динамического вакуума (Alcatel Adixen), фиттингами для соединения емкостей с газами и парами молекул-зондов. В данной системе образец нагревали до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $6 \text{ }^\circ/\text{мин}$, выдерживали при этой температуре 1 ч до остаточного вакуума $\sim 10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$ После этого образец охлаждали до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и регистрировали исходный спектр. Затем через систему кранов на образец напускали небольшими порциями газ до насыщения поверхностных центров или до определенного давления. Количество поданного газа измеряли по датчику давления и калиброванному объёму,

⁸ Автор благодарит м.н.с. Д.С. Засухина за регистрацию спектров ^1H ВМУ ЯМР для каталитических систем

установленному на вакуумной линии. Из спектра образца с адсорбированным зондом вычитали исходный спектр чистого образца. Спектры нормировали на массу таблетки, измеренную после эксперимента.

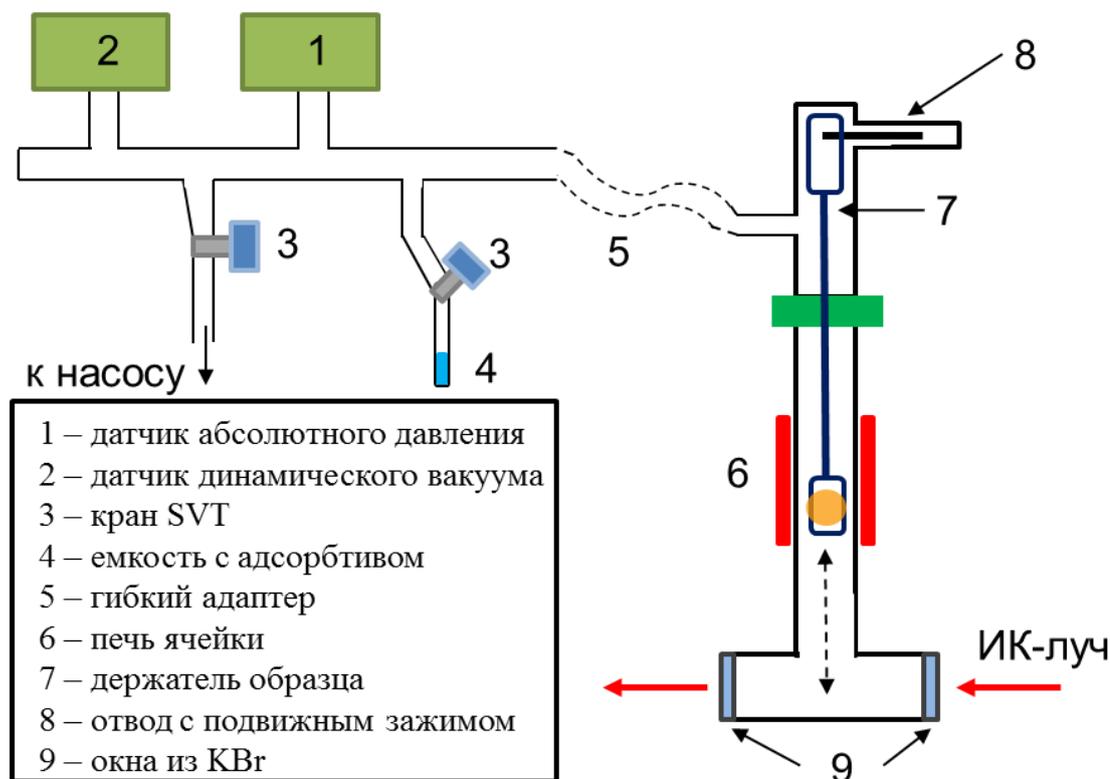


Рисунок 40. Схема установки для измерения спектров ИК адсорбированных молекулярных зондов

ИК-спектры адсорбированного пиридина, 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридина регистрировали после последовательной адсорбции соответствующего зонда при 150 °С и десорбции при 150 °С в течение 15 мин до остаточного вакуума $\sim 10^{-4}$ мм рт.ст. Для адсорбции СО использовали специальную ячейку, оснащенную криостатом с жидким азотом. Обработку спектров проводили в программе Omnic 7.3. Спектры представляли как зависимость оптической плотности от волнового числа в см^{-1} .

Концентрацию брэнстедовских и льюисовских кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина определяли по интенсивностям соответствующих полос, используя коэффициенты молярной экстинкции, приведенные в [118]. Количество БКЦ по данным ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина рассчитывали по полосе 1615 см^{-1} . Коэффициенты молярной

экстинкции в данном случае были определены в соответствии с подходом, предложенным Кормой с коллегами [119].

Для исследований *методом ИК-спектроскопии in situ* использовали специальную проточную ячейку (Рис. 41), сконструированную по модели Карге [120]. Ячейку подсоединяли к системе подачи газов и реагентов. Образец катализатора предобрабатывали аналогично предобработке в каталитической установке.

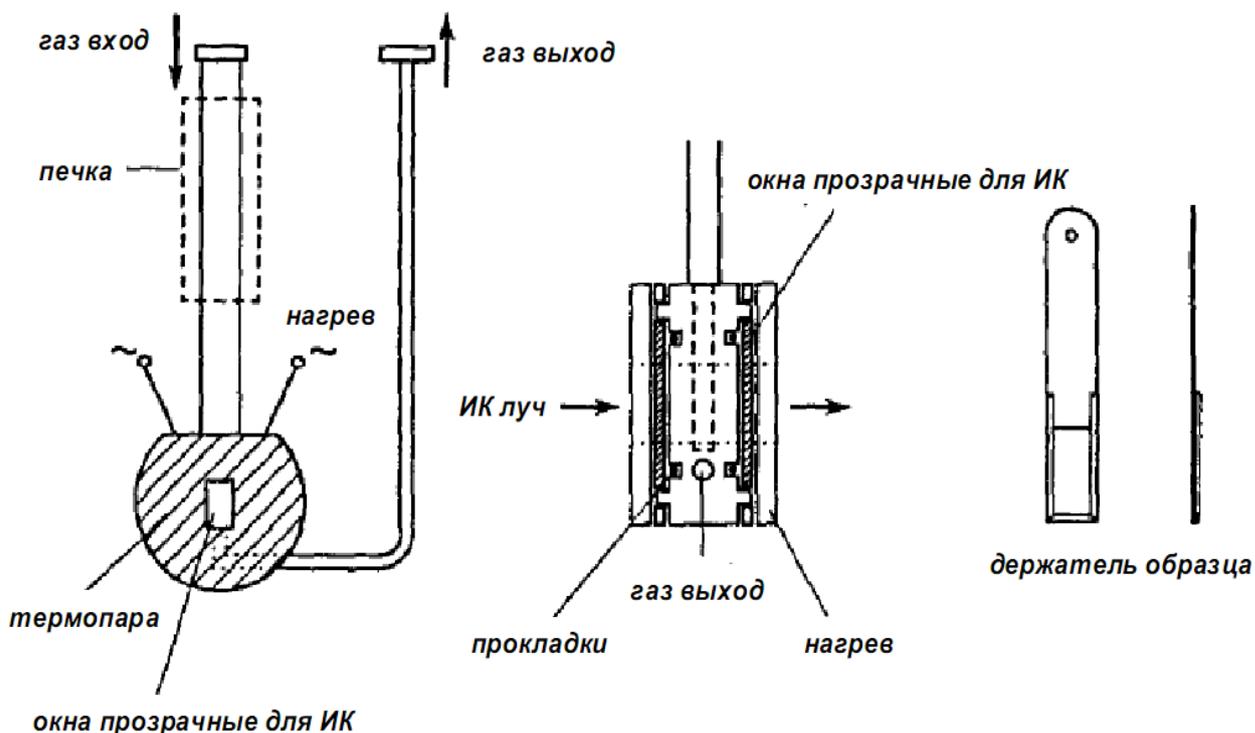


Рисунок 41. Схема ячейки для регистрации спектров ИК в режиме *in situ*

Каталитические эксперименты проводили в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Перед проведением каталитического эксперимента образцы прессовали в таблетки под давлением 10 МПа в течение 5 мин, далее таблетки дробили и отбирали фракцию 0,5-1,0 мм.

В качестве сырья при проведении реакции метатезиса использовался пропилен (C_3H_6) чистоты 99,95 % и азот (N_2) марки А. Реакцию метатезиса проводили в проточной каталитической установке УЛКат-4, схема которой представлена на рисунке 42. Азот и пропилен подавали из баллонов, скорость потоков задавали термомассовыми регуляторами расхода газов. Реактор проточного типа находился в трёхзонной печи, позволяющей задавать необходимое температурное поле. Типичные каталитические эксперименты, если не оговорено иначе, проводили по следующей методике:

1. Загрузка навески фракции 0,5-1,0 мм катализатора массы 0,8 г в каталитический реактор;
2. Опрессовка установки азотом при давлении 9 атм;
3. Сброс давления до атмосферного;
4. Предобработка катализатора в токе азота с объемной скоростью подачи 30 мл/мин при 500 °С в течение 1 ч;
5. Охлаждение реактора до температуры проведения реакции;
6. Пропускание тока пропилена с объёмной скоростью подачи 30 мл/мин при заданной температуре в течение 3 ч.

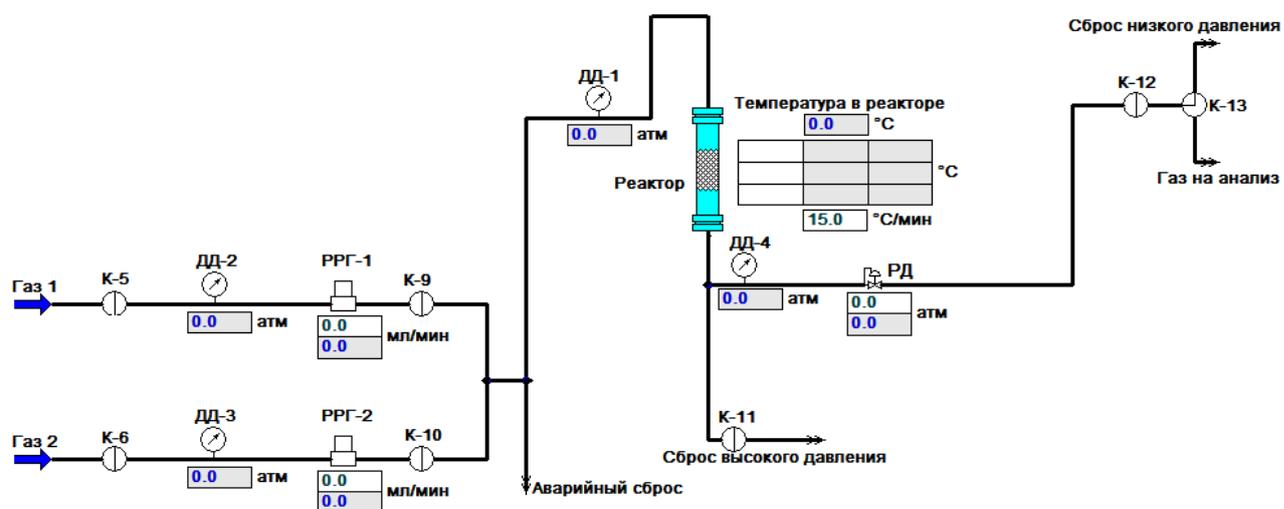


Рисунок 42. Схема каталитической установки УЛКат-4

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, и колонкой Al_2O_3/KCl (50 м), система детектирования – ПИД. В качестве газа-носителя использовали N_2 . Анализ проводили в следующем температурном режиме хроматографа: выдержка 4 мин при 35 °С, а затем подъем со скоростью 7 °С/мин от 35 до 110 °С. Запись и обработку хроматограмм осуществляли с помощью компьютерной программы «Хроматэк Аналитик». Продукты реакции идентифицировали путем сопоставления их времен удерживания со временами удерживания эталонных веществ в одинаковых условиях. Во всех исследованиях ошибка в обработке данных каталитических экспериментов составляла не более 3 отн. %.

Конверсию (К) рассчитывали следующим образом:

$$K = \left(1 - \frac{S_{\text{пропилен}} \cdot k_{\text{пропилен}}}{S_{\text{пропилен}} \cdot k_{\text{пропилен}} + \sum_i S_i \cdot k_i} \right) \cdot 100 \%,$$

где S_i – площадь хроматографического пика i -го продукта, k_i – массовый коэффициент для пламенного-ионизационного детектора. В расчетах использовали коэффициенты, указанные в справочнике. Используемые коэффициенты указаны в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты ПИД для исследуемых соединений.

Соединение	Коэффициент
C ₂₌	1,08
C ₃₌	1,08
C ₄₌	1,08
C ₄₊₌	1,08

Мольные селективности продуктов метатезиса (S_i) рассчитывали по уравнению:

$$S_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_j \frac{m_j}{M_j}} \cdot 100\%,$$

где m_i – масса i -го вещества в смеси продуктов, а M_i – молекулярная масса i -го вещества.

Для интерпретации колебательных спектров и оптимизации структуры катализаторов проводили⁹ **квантово-химические расчёты** с использованием функционала PW91 (обменно-корреляционный функционал, представленный в 1991 году группой Пердю и Ванга [121]), базис cc-pVDZ для H, O, C; LANL2DZ/ECP для Mo, Al [122]. В статье [123] сравнивают различные функционалы для описания сходных структур, содержащих молибден, и лучшее описание экспериментальных данных достигается при использовании функционала PW91.

Из-за большого размера системы (144 атома) выбран базис, включающий ECP, для Al и Mo. Эффективный потенциал (далее ECP) заменяет 10 электронов в атоме алюминия и 28 электронов в атоме молибдена, значительно уменьшая размерность задачи. В итоге общее число атомных орбиталей (АО) составляет 1403.

Базис cc-pVDZ – корреляционно согласованный поляризационный валентно-расщеплённый двухэкспонентный базис, то есть АО внешних электронов состоят из двух частей – компактной внутренней и диффузной внешней, с меньшим значением множителя в показателе экспоненты. К тому же, каждая АО составлена из двух

⁹ Автор благодарит к.ф.-м.н. А.В. Боченкову и оператора ЭВМ Е.А. Чеснокова за помощь в написании кодов программ и интерпретации полученных данных

«сжатых» базисных функций. Поляризационные функции – функции с большим орбитальным квантовым числом, чем у валентных электронов (p-орбитали для атома водорода, d-орбитали для атомов второго периода и т.д.).

Так, набор базисных функций для атома водорода включает [1s, 1s, 2p’], для атомов углерода и кислорода – [1s, 2s, 2s, 2p, 2p, 3d’], где апострофом помечены добавленные поляризационные функции.

Базис LANL2DZ – двухэкспонентный базисный набор с эффективным потенциалом, который был разработан в Los Alamos National Laboratory [124].

Базисные наборы получены с использованием ресурса <https://www.basisetexchange.org/> [122].

В настоящей работе использована модель γ -Al₂O₃ из работы [43]. Элементарная ячейка имеет пространственную группу P21/m и содержит 8 фрагментов Al₂O₃. Элементарная ячейка была размножена и срезана по плоскости 110, для чего был написан скрипт на python (приведен в Приложении). Для лучшей имитации поверхности модель имеет три слоя атомов алюминия, и при оптимизации атомы Al нижнего слоя и связанные с ними атомы кислорода были заморожены в своих кристаллографических позициях. Для сохранения координационного окружения атомов алюминия все связанные с ними атомы кислорода включены в модель. Вырезанная таким образом часть кристалла обладает отрицательным зарядом, который компенсирован добавлением атомов водорода – так в модель вводятся OH-группы и молекулы адсорбированной воды.

На плоскости (110) были выбраны две соседние мостиковые OH-группы, каждая связана с двумя октаэдрическими атомами Al. На месте этих групп установлен центр либо мономерный центр MoO₄, либо димерный. Начальные расстояния Mo-O и Mo=O выбраны равными 1,9 и 1,7 Å соответственно. На основании геометрии оксидного центра **1** создан алкилиденный центр **2** (Рис. 43). В качестве реагента выбран этилен как простейший из олефинов.



Рисунок 43. Схема исследуемого в настоящей работе процесса

Для оптимизации геометрии использовался реализованный в программном пакете Firefly алгоритм GDIIIS (метод прямого обращения в итерационном подпространстве) [125]. Это один из квазиньютоновских методов (они отличаются от ньютоновских тем, что данные о кривизне минимизируемой функции накапливаются при наблюдении за изменением градиента на нескольких предыдущих шагах, то есть являются методами первого порядка).

Использованный вариант метода DIIS основан на квадратичной аппроксимации функции потенциальной энергии $E(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} – набор параметров. На каждом шаге алгоритма новый вектор строится как линейная комбинация векторов, найденных на всех предыдущих шагах.

Условием остановки поиска является значения среднеквадратичного градиента (далее RMS) $1 \cdot 10^{-4}$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез и физико-химический анализ катализаторов на основе Al_2O_3

Основные результаты, представленные и описанные в разделе 3.1, в полной мере отражены в публикациях [126–128]¹⁰.

3.1.1. Структура синтезированных катализаторов

На первом этапе работы был осуществлен синтез и исследованы физико-химические свойства серии носителей для активной фазы катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. В качестве основного компонента подложки выступал $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который был получен прокаливанием бёмита. По данным рентгеновской дифракции, фазовый состав синтезированного носителя представлен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На полученной дифрактограмме (Рис. 44а) отсутствуют рефлексы, соответствующие другим формам оксида алюминия (α , τ , θ), которые образуются во время прокаливания бёмита при более высоких температурах [129]. Полученная изотерма адсорбции-десорбции азота (Рис. 44б) также косвенно подтверждает образование именно мезопористой модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

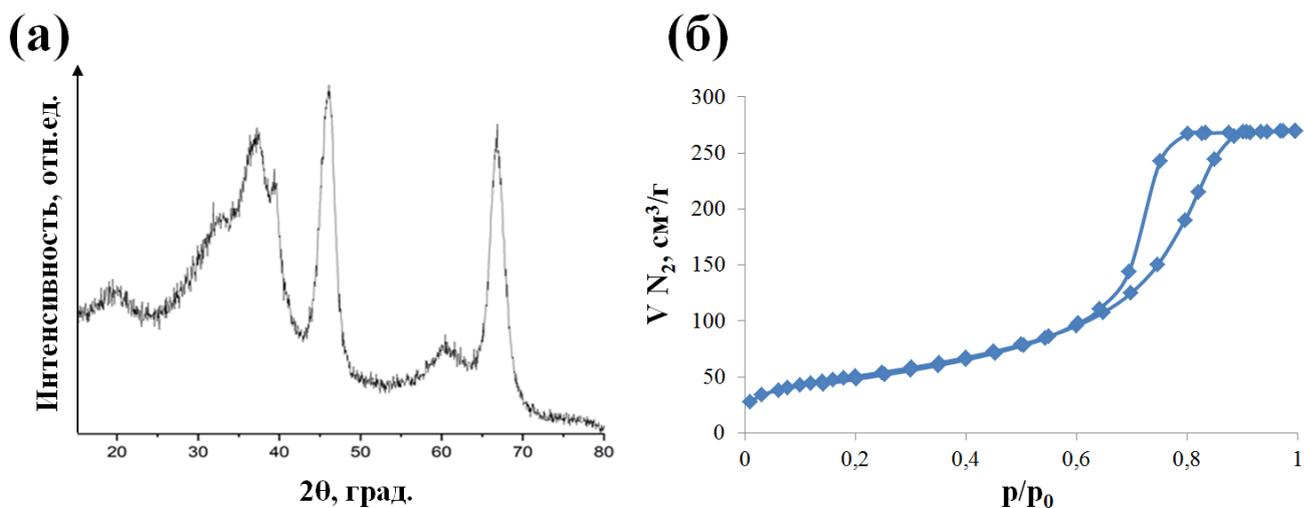


Рисунок 44. а) Дифрактограмма полученного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; б) изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на полученном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

¹⁰ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2.-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: статья **A.I. Nikiforov**. Promoting effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts fluorination on their reactivity in propylene metathesis / **Nikiforov A.I.**, Popov A.G., Chesnokov E.A., Ivanova I.I. // Journal of Catalysis. – 2022. – V. 415. – P. 58-62, статья **A.I. Nikiforov**. Effect of Support Treatment with Modifiers, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and H_3BO_3 , on the Catalytic Properties of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Propylene Metathesis / **Nikiforov A.I.**, Chesnokov E.A., Popov A.G., Nikiforov I.A., Ivanova I.I // Petroleum Chemistry. – 2023. – V. 63, № 2. – P. 219-225, статья **А.И. Никифоров**. Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена / **Никифоров А.И.**, Чесноков Е.А., Никифоров И.А., Попов А.Г., Маслаков К.И. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22, – № 4. С. 390-397. В представленных работах вклад Никифорова А.И. был определяющим и составлял от 60 до 80 %.

На полученный оксид алюминия методом пропитки по влагеёмкости наносили модификаторы из растворов NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_3BO_3 из расчета на 1-6 мас. % F или B. Основная цель модифицирования состояла в изменении кислотных свойств носителя с целью увеличения активности конечных катализаторов. Сравнительно небольшое количество промоторов NH_4HF_2 , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, вводимых на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, было выбрано для того, чтобы минимизировать побочные реакции олигомеризации, которые могут протекать при возрастании кислотности катализатора.

На полученные модифицированные носители далее наносили молибден из раствора гептамолибдата аммония в количестве 9 мас. % MoO_3 . Количество наносимого оксида молибдена было выбрано так, чтобы, с одной стороны, снизить вероятность образования кристаллических наночастиц MoO_3 , неактивных в реакции метатезиса, а с другой стороны, увеличить долю олигомерных форм MoO_x .

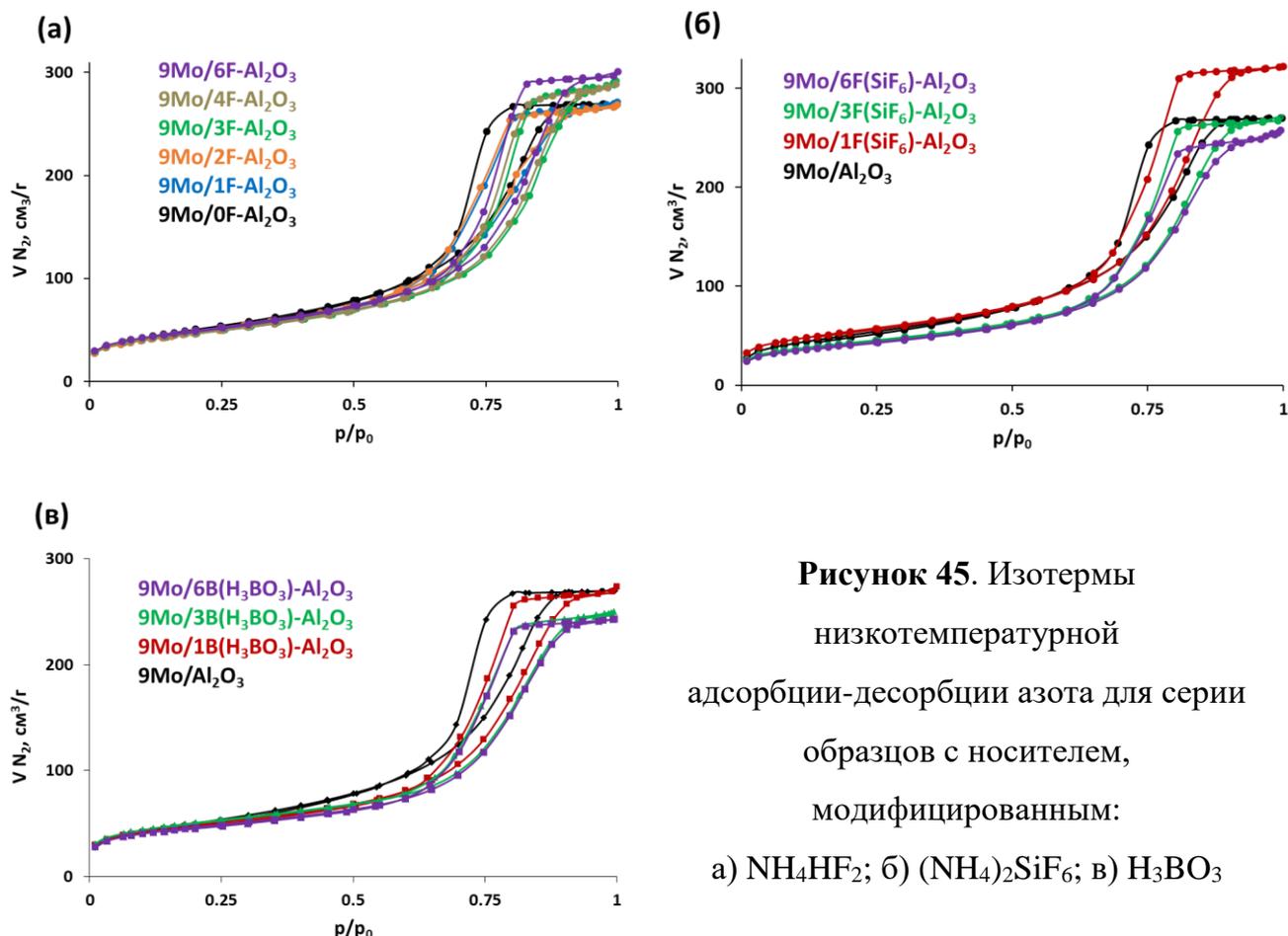


Рисунок 45. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для серии образцов с носителем, модифицированным:
а) NH_4HF_2 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; в) H_3BO_3

Изменения текстурных характеристик материалов после нанесения на модифицированную подложку MoO_3 представлены на рисунке 45 и в таблице 3. На рисунке 45 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на синтезированных

образцах. Все они являются типичными для мезопористого γ - Al_2O_3 с ярко выраженным гистерезисом. Площадь поверхности по БЭТ для образцов, модифицированных SiF_6^{2-} , уменьшается с увеличением количества промотора, вероятно, из-за образования гидроксил-фторидной фазы, обладающей более плотной упаковкой [130]. В противоположность данной тенденции, площадь поверхности образцов, модифицированных бором и фтором, практически не изменяется. Разница в определяемых величинах для данных серий лежит в пределах погрешности метода в 10 отн. %.

Таблица 3. Текстуальные свойства синтезированных образцов

Образец	Количество модификатора носителя и его тип, мас. %	Характеристики пористой структуры	
		$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
9Mo/ Al_2O_3	0	184	0,42
9Mo/1F- Al_2O_3	1 F (HF_2^-)	172	0,42
9Mo/2F- Al_2O_3	2 F (HF_2^-)	169	0,41
9Mo/3F- Al_2O_3	3 F (HF_2^-)	171	0,43
9Mo/4F- Al_2O_3	4 F (HF_2^-)	170	0,44
9Mo/6F- Al_2O_3	6 F (HF_2^-)	179	0,46
9Mo/1F(SiF_6)- Al_2O_3	1 F (SiF_6^{2-})	187	0,47
9Mo/3F(SiF_6)- Al_2O_3	3 F (SiF_6^{2-})	154	0,42
9Mo/6F(SiF_6)- Al_2O_3	6 F (SiF_6^{2-})	147	0,40
9Mo/1B(H_3BO_3)- Al_2O_3	1 B (H_3BO_3)	175	0,41
9Mo/3B(H_3BO_3)- Al_2O_3	3 B (H_3BO_3)	182	0,37
9Mo/6B(H_3BO_3)- Al_2O_3	6 B (H_3BO_3)	167	0,37

Структура катализаторов после нанесения активной фазы была исследована методом КР спектроскопии *in situ*. Известно, что в присутствии воды молибден на поверхности Al_2O_3 находится в виде гидратированных ионов. Однако процесс метатезиса происходит в безводной среде, и, как следствие, в реакционном пространстве влага отсутствует. Именно поэтому для понимания истинной структуры участвующих в

реакции форм оксида молибдена регистрацию спектров образцов вели в среде осушенного воздуха после их термообработки.

Исходя из полученных данных видно, что все спектры принципиально имеют схожую структуру (Рис. 46). На непромотированном образце полоса при 989 см^{-1} соответствует наложению сигналов симметричных валентных колебаний изолированных диоксоповерхностных $(\text{O}=\text{MoO}_2)$ и колебаний $\text{Mo}=\text{O}$ олигомерных $(\text{O}=\text{Mo}_{4/5})_n$ фрагментов. Полосы с рамановским сдвигом при 850 и 350 см^{-1} связаны с валентными и деформационными колебаниями фрагментов $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ и MoO_4 , соответственно. Полосу с рамановским сдвигом при 582 см^{-1} ассоциируют с деформационными колебаниями мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

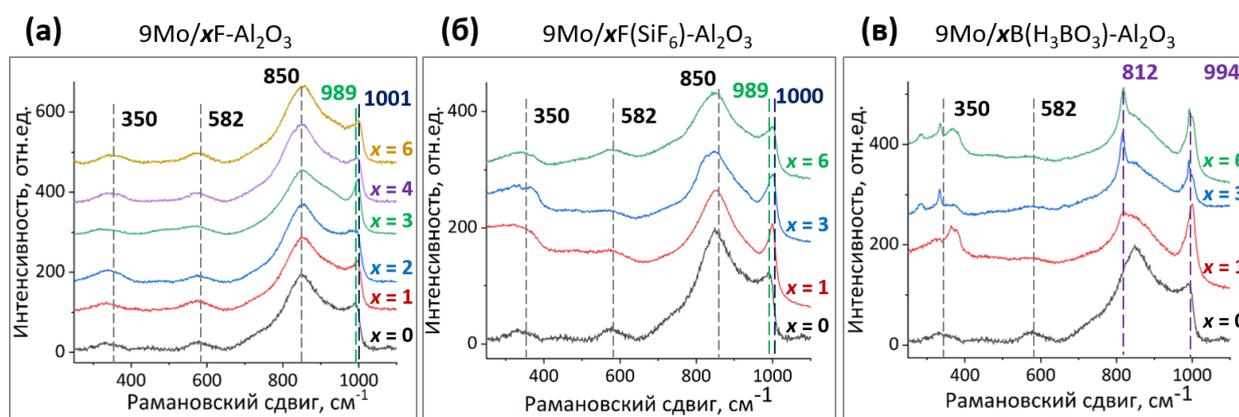


Рисунок 46. Спектры КР образцов после прокалывания в ячейке в токе сухого воздуха для серии образцов с носителем, обработанным а) NH_4HF_2 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; в) H_3BO_3

На фторированном образце $9\text{Mo}/1\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит сдвиг полосы 989 см^{-1} в область больших рамановских сдвигов, до 1001 см^{-1} . Это, по всей видимости, свидетельствует об увеличении доли олигомерных фрагментов $(\text{O}=\text{Mo}_{4/5})_n$ на поверхности образца. С увеличением доли фтора для серии $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается дальнейшего сдвига полосы 989 см^{-1} . Этот факт свидетельствует о том, что при увеличении количества фтора дальнейшего возрастания доли олигомерных молибденсодержащих фрагментов не происходит.

Аналогичные тренды в спектрах КР *in situ* наблюдают для серий $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/xB(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$. Уже на минимально промотированных образцах, $9\text{Mo}/1\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/1\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$, наблюдается одинаковое смещение полосы 989 см^{-1} в область более высоких рамановских сдвигов до 1000 см^{-1} . Это, по всей

видимости, связано с образованием большого количества поверхностных олигомерных фрагментов $(O=Mo_{4/5})_n$. Дальнейшего сдвига описываемой полосы при увеличении количеств введенных промоторов, в более высокочастотную область, не происходит. Кроме того, на образце с высоким содержанием бора $9Mo/6B(H_3BO_3)-Al_2O_3$ наблюдается образование кристаллического MoO_3 , что видно по появлению полос при 812 и 994 cm^{-1} и группы сигналов в области низких рамановских сдвигов.

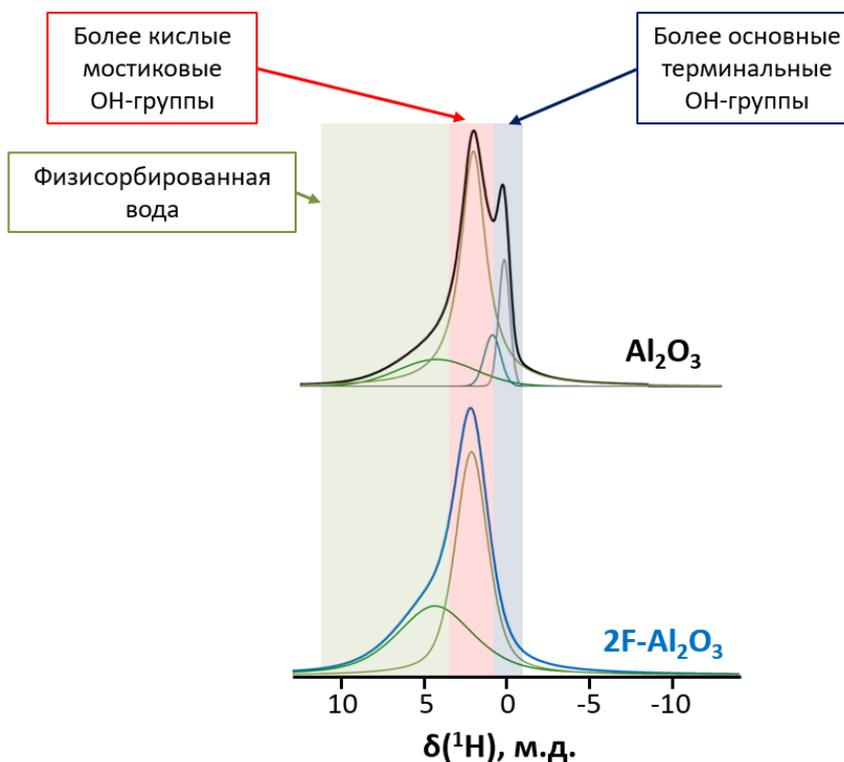


Рисунок 47. Деконволюция 1H ЯМР ВМУ спектров образцов $0Mo/Al_2O_3$ и $0Mo/2F-Al_2O_3$

Для определения локализации фтора на поверхности носителя фторированные образцы были дополнительно исследованы методом ЯМР ВМУ. Деконволюция спектров ЯМР была проведена с помощью функций Гаусса и Лоренца (Рис. 47). В спектре исходного Al_2O_3 наблюдаются 4 сигнала от OH групп в различном окружении [88]. Сигнал с наименьшим химическим сдвигом при $\delta = -0,2$ м.д. соответствует терминальным OH-группам. Сдвиг этой линии в сторону сильного поля указывает на основной характер этих OH-групп. Линии с химическими сдвигами при $\delta = 0,6$ и $1,9$ м.д. соответствуют сигналам от более кислых мостиковых OH-групп. Наиболее же кислые OH-группы, вероятно, вносят вклад в самый интенсивный сигнал при $\delta = 1,9$ м.д. Сигнал при

$\delta = 4,4$ м.д. связан с присутствием физисорбированной воды. При фторировании Al_2O_3 сигналы от кислотных и основных ОН-групп уменьшаются. Однако потеря интенсивности сигнала от терминальных гидроксильных групп более выражена. Эти группы сигналов полностью исчезают уже при содержании фтора в 2 мас. % (Табл. 4), что находится в отличном согласии с представляемыми в дальнейшими данными ИК-спектроскопии в области ОН-колебаний. Сигналы от более кислых мостиковых ОН-групп смещаются в слабополюную область из-за сильного I-эффекта, вызванного электроотрицательным фтором. Таким образом, фторирование Al_2O_3 значительно изменяет силу ОН-групп, хотя и снижает их концентрацию.

Таблица 4. Содержание терминальных и мостиковых ОН-групп по данным спектроскопии 1H ЯМР ВМУ

Образец	Содержание терминальных ОН-групп, ммоль/г	Содержание мостиковых ОН-групп, ммоль/г
0Mo/ Al_2O_3	0,17	1,16
0Mo/1F- Al_2O_3	0,09	1,04
0Mo/2F- Al_2O_3	0,00	0,98

Для описания колебательных спектров дополнительно были проведены квантово-химические расчеты структуры поверхности $\gamma-Al_2O_3$.

Полученная из приведенной в литературе (Рис. 48) модели кристалла $\gamma-Al_2O_3$ модель поверхности (110) представлена на рисунке 49. При оптимизации геометрии нижний слой атомов Al и связанные с ними атомы O были заморожены в своих кристаллографических позициях.

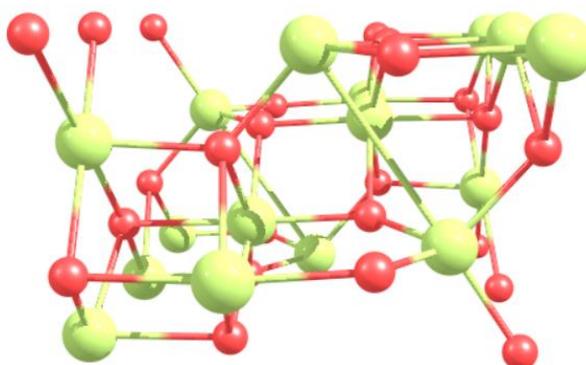


Рисунок 48. Элементарная ячейка $\gamma-Al_2O_3$ [43]

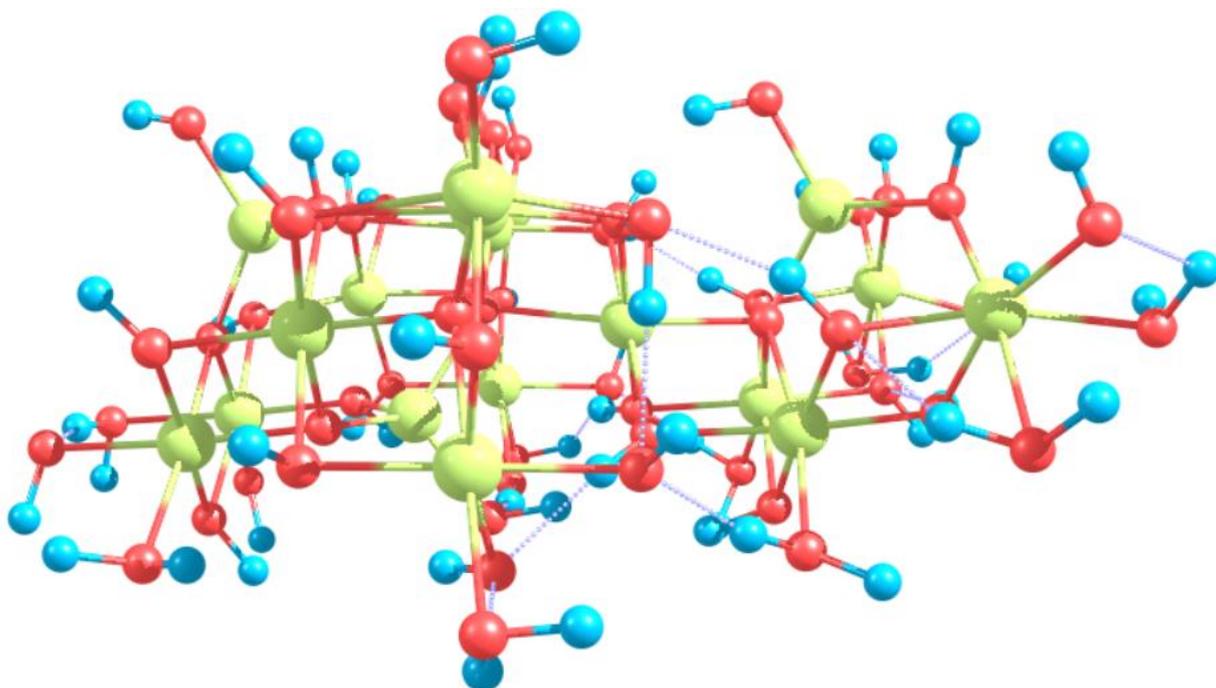


Рисунок 49. Трехслойная модель поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, использованная в данной работе

На оптимизированной модели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были размещены мономерный и димерный фрагменты оксида молибдена. На рисунках 50 и 51 представлены оптимизированные геометрии изолированного оксидного центра.

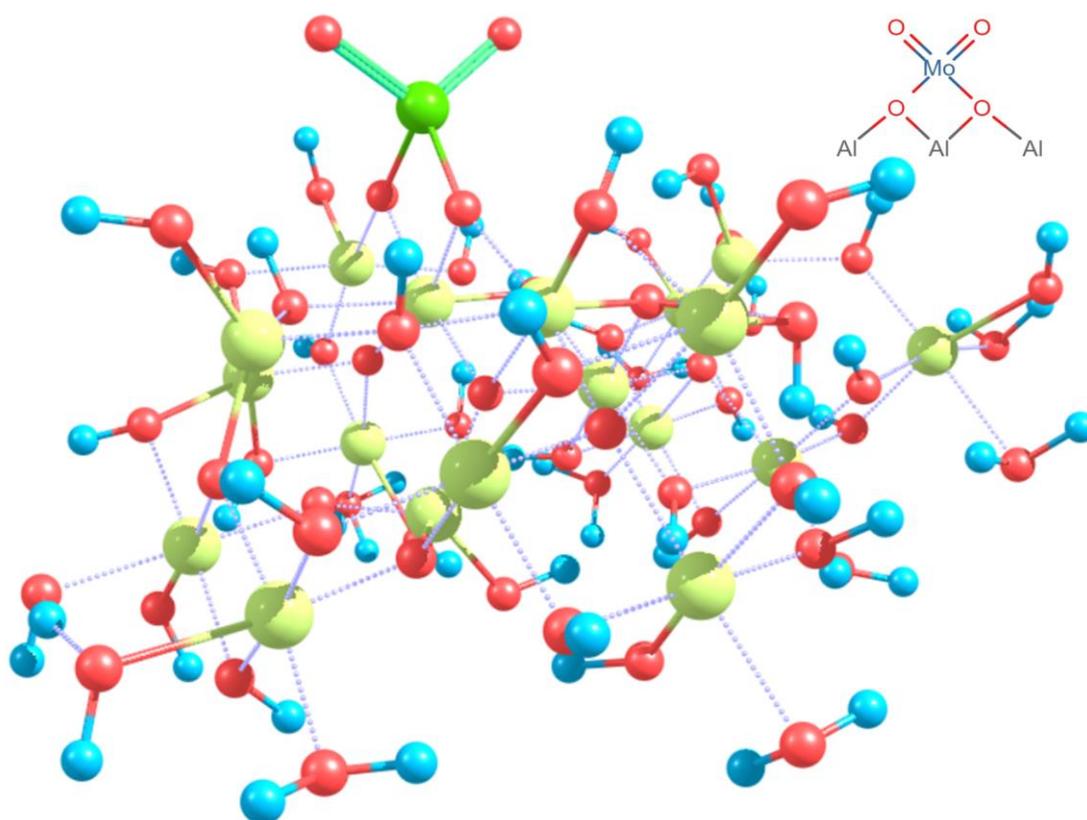


Рисунок 50. Модель оксидного центра после оптимизации геометрии

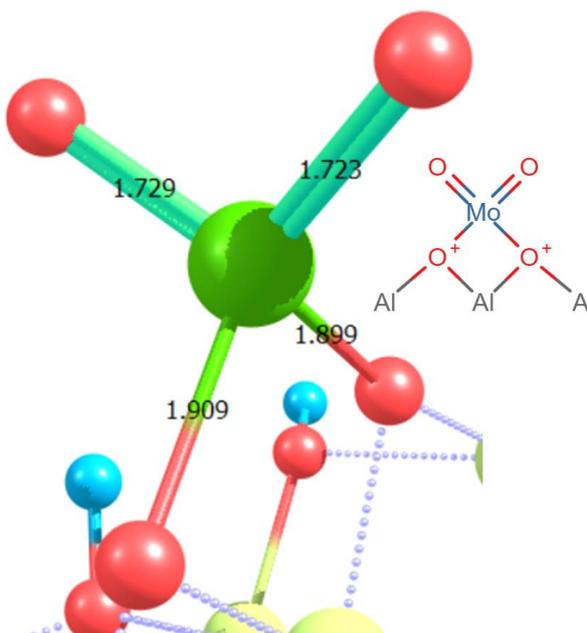


Рисунок 51. Оксидный центр. Указаны межатомные расстояния в Å

Проведенный колебательный анализ для изолированного центра показал следующий результат:

- Два независимых колебания связей Mo=O – при 969 и 927 см^{-1} ;
- Симметричное и антисимметричное валентные колебания Mo-O(-Al) при 783 и 735 см^{-1} , соответственно;
- Деформационное колебание центра MoO₄ при 335 см^{-1} .

Ожидаемые симметричное и антисимметричное валентные колебания центра Mo(=O)₂ в чистом виде отсутствуют, а вместо них имеются два независимых колебания связей Mo=O при 967 и 927 см^{-1} . Частоты колебаний Mo-O-Al оказались ниже наблюдаемых в КР-спектре (783 и 735 против 850 см^{-1}), а частота деформационных колебаний MoO₄ вполне согласуется с экспериментом. Для димерного фрагмента колебания связей Mo=O смещаются в более высокочастотную область, до 1015 и 1001 см^{-1} . Возникают новые антисимметричные валентные колебания по связи Mo-O-Mo при 776 см^{-1} и симметричные при 634, 610, 585, 568, 531 см^{-1} . Таким образом, показано, что с увеличением степени олигомеризации поверхностных форм оксида молибдена наиболее высокочастотная полоса в экспериментальном спектре КР (989 см^{-1}) действительно смещается в сторону больших рамановских сдвигов.

3.1.2. Химический состав синтезированных катализаторов

Химический состав синтезированных материалов был подтвержден методом РФЛА (Табл. 5).

Таблица 5. Доля MoO_3 на синтезированных образцах по данным РФЛА

Образец	Количество модификатора носителя и его тип, мас. %	Количество MoO_3 по данным РФЛА, мас. %
9Mo/ Al_2O_3	0	8,9
9Mo/1F- Al_2O_3	1 F (HF_2^-)	8,8
9Mo/2F- Al_2O_3	2 F (HF_2^-)	9,1
9Mo/3F- Al_2O_3	3 F (HF_2^-)	9,3
9Mo/4F- Al_2O_3	4 F (HF_2^-)	9,0
9Mo/6F- Al_2O_3	6 F (HF_2^-)	8,9
9Mo/1F(SiF_6)- Al_2O_3	1 F (SiF_6^{2-})	8,7
9Mo/3F(SiF_6)- Al_2O_3	3 F (SiF_6^{2-})	9,2
9Mo/6F(SiF_6)- Al_2O_3	6 F (SiF_6^{2-})	8,8
9Mo/1B(H_3BO_3)- Al_2O_3	1 B (H_3BO_3)	8,7
9Mo/3B(H_3BO_3)- Al_2O_3	3 B (H_3BO_3)	8,9
9Mo/6B(H_3BO_3)- Al_2O_3	6 B (H_3BO_3)	9,3

Равномерность распределения оксида молибдена по поверхности была подтверждена с помощью метода рентгеновского энергодисперсионного анализа, результаты которого для наиболее промотированных по количеству образцов как самых показательных представлены на рисунке 52.

Кроме химического состава и структуры модифицированных каталитических систем на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ важную роль в метатезисе низших олефинов может играть кислотность поверхности.

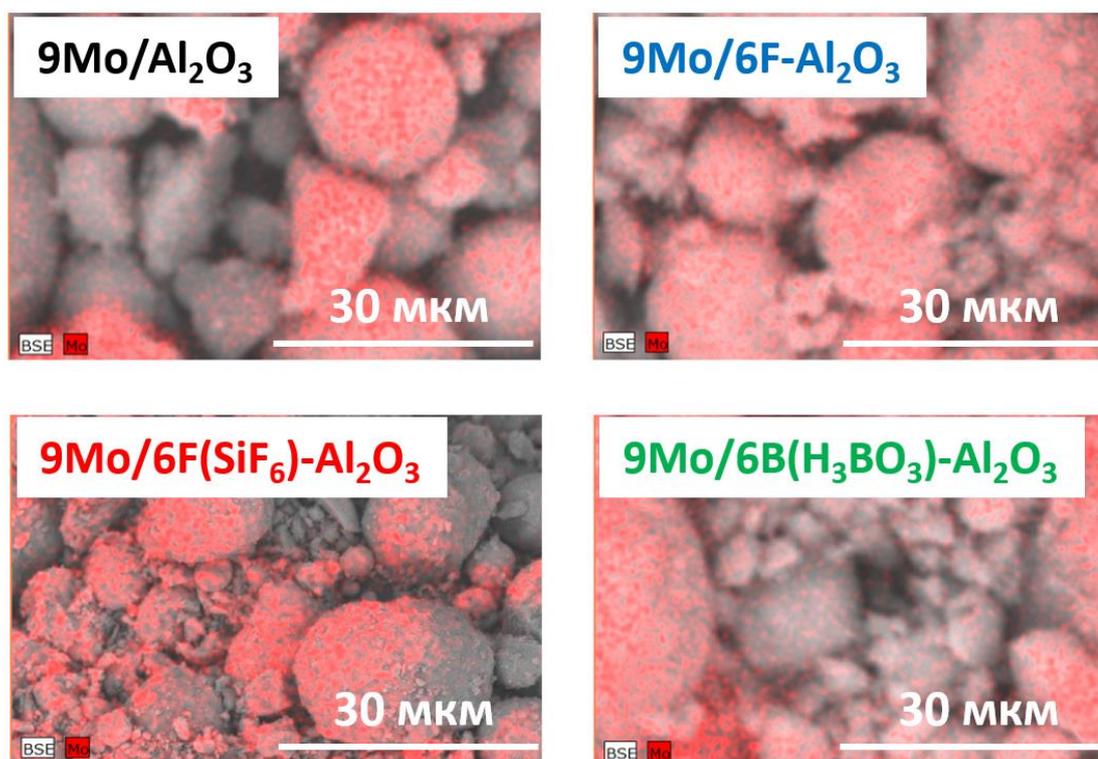


Рисунок 52. Снимки СЭМ немодифицированного и промотированных катализаторов с распределёнными по поверхности оксидами молибдена

3.1.3. Кислотные свойства синтезированных катализаторов

Кислотные свойства синтезированных образцов на первом этапе были исследованы методом температурно-программированной десорбции аммиака (Рис. 53). Известно, что кислотные свойства поверхности оксида алюминия обусловлены наличием льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и брэнстедовских кислотных центров (БКЦ). Причем последние являются довольно слабыми, так как практически не детектируются с помощью ИК спектроскопии адсорбированного пиридина. Однако при взаимодействии поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с более сильным основанием – аммиаком - в ИК спектре появляются полосы поглощения, которые характерны для иона аммония NH_4^+ [131]. Известно, что при введении молибдена на поверхность оксида алюминия, происходит увеличение количества и силы льюисовских кислотных центров. Это, по мнению авторов [132], можно объяснить возрастанием числа координационно ненасыщенных ионов Al^{3+} из-за склонности частиц Mo^{6+} «перетягивать» к себе кислородные ионы. Стоит отметить, что БКЦ в молибденсодержащих нанесенных катализаторах появляются не только за счет слабых брэнстедовских центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и могут генерироваться непосредственно за счет ОН-групп поверхности MoO_3 [133,134].

Таблица 6. Кислотные свойства синтезированных образцов по данным ТПД NH_3

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
9Mo/Al ₂ O ₃	342
9Mo/1F-Al ₂ O ₃	367
9Mo/2F-Al ₂ O ₃	337
9Mo/3F-Al ₂ O ₃	381
9Mo/4F-Al ₂ O ₃	358
9Mo/6F-Al ₂ O ₃	342
9Mo/1F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	360
9Mo/3F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	323
9Mo/6F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	347
9Mo/1B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	418
9Mo/3B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	480
9Mo/6B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	484

Базовым методом для определения кислотных свойств исследуемых материалов является температурно-программированная десорбция аммиака. По данным ТПД NH_3 фторированные образцы обладают схожей концентрацией кислотных центров, что и образцы, модифицированные SiF_6^{2-} (Табл. 6, Рис. 53а). Разница в определяемых величинах лежит в пределах погрешности метода в 10 отн. %. На образцах, модифицированных H_3BO_3 , максимум на кривых ТПД располагается при 182 °С (Рис. 53б). Если образцы, модифицированные гексафторсиликатом, характеризуются примерно одинаковым значением концентрации кислотных центров и получившиеся различия лежат в пределах погрешности метода, то в образцах, модифицированных борной кислотой, наблюдается явная тенденция к увеличению концентрации кислотных центров при увеличении количества промотора (Табл. 6). Это, по всей видимости, связано с гидроксильными группами и льюисовскими центрами поверхностных фрагментов оксида бора.

Так как данные, получаемые с помощью метода температурно-программированной десорбции аммиака, не позволяют получить информацию о специфических кислотных центрах поверхности, синтезированные образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии, в т.ч. адсорбированных молекулярных зондов.

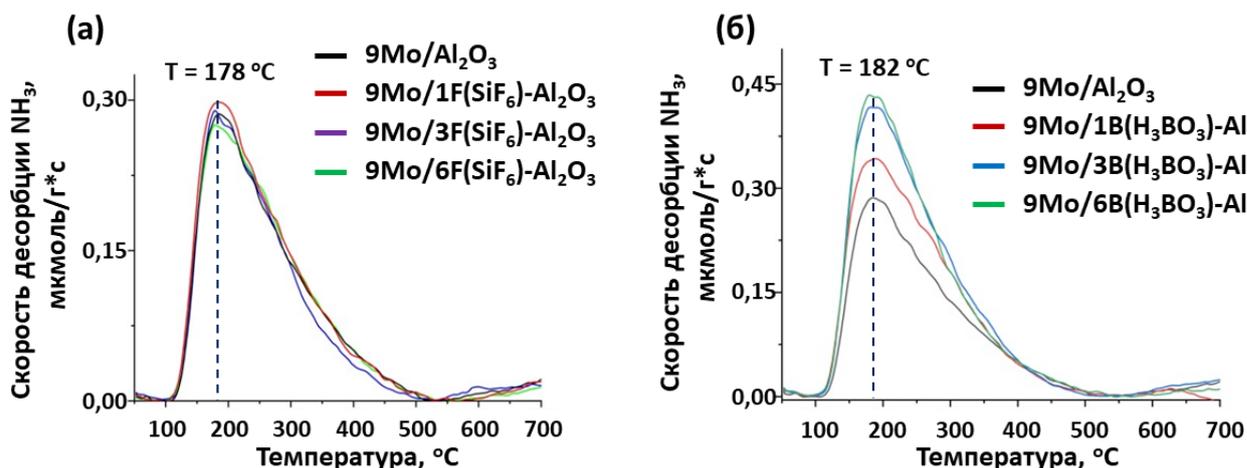


Рисунок 53. Кривые ТПД NH_3 для серии образцов с носителем, обработанным
а) SiF_6^{2-} ; б) H_3BO_3 .

На первом этапе были проведены исследования ИК спектров фторированных носителей в области ОН-колебаний (Рис. 54). Как было отмечено в соответствующем пункте обзора литературы, на данный момент в научном сообществе нет однозначной интерпретации ОН-области ИК-спектров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как на спектр влияет большое количество факторов. Однако на основании спектроскопических данных области ОН-колебаний можно сделать вывод, что исходный образец Al_2O_3 содержит ОН-группы всех семи типов, которые обычно выделяют в литературе (Табл. 7). Более низкочастотные колебания соответствуют мостиковым гидроксильным группам, а высокочастотные – терминальным.

Таблица 7. Выделяемые типы ОН-групп на поверхности немодифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [91]

Тип ОН-групп*	V-IV	VI-IV	VI-V	VI-VI	VI	V	IV
$\nu(\text{OH}), \text{cm}^{-1}$	3665-3675	3685-3690	3700-3710	3730-3740	3745-3758	3765-3776	3785-3792

*Координационное число атомов Al, связанных с ОН-группой

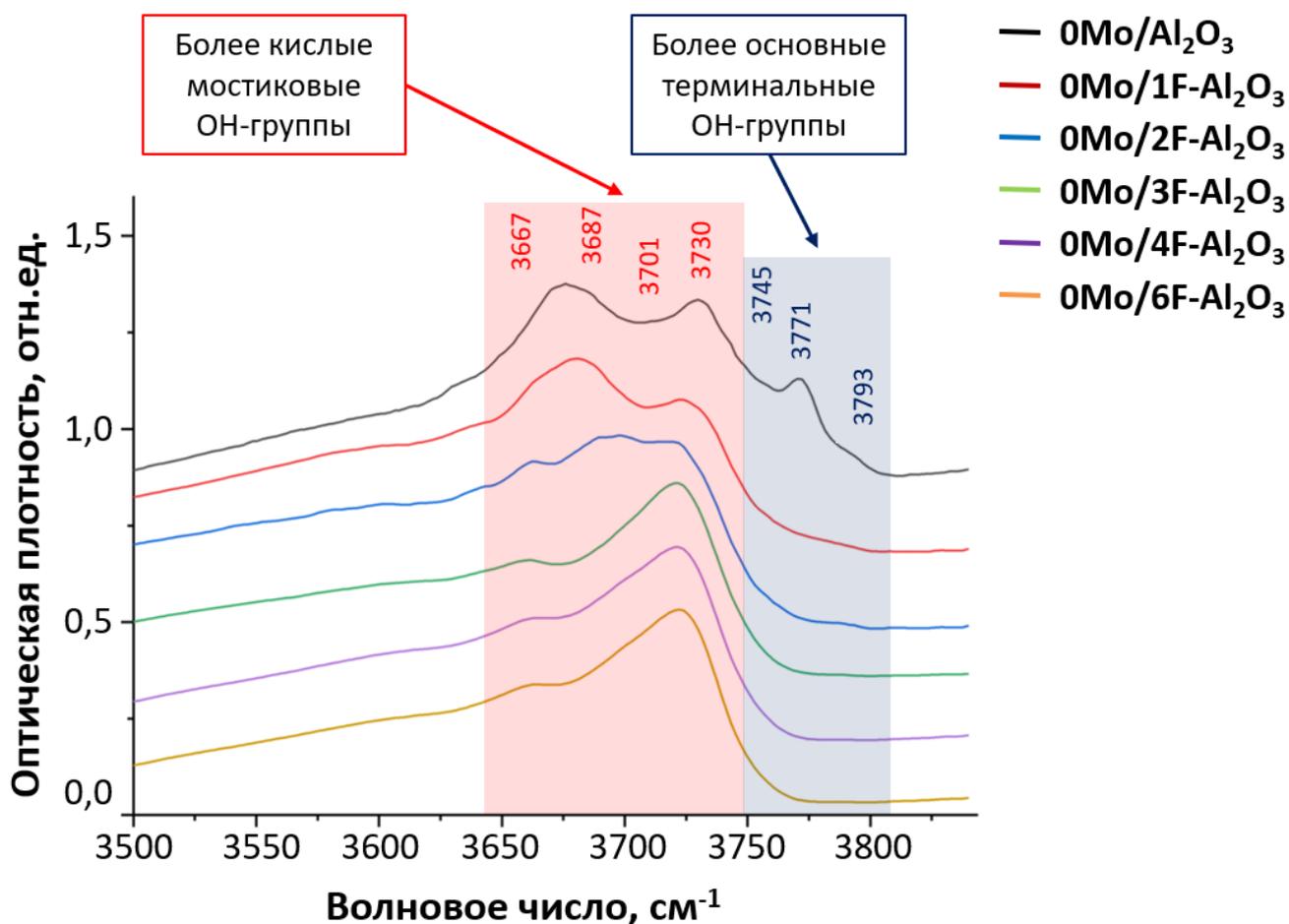


Рисунок 54. ИК-спектры образцов γ - Al_2O_3 , модифицированных NH_4HF_2 и вакуумированных при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Из представленных на рисунке 54 результатов видно, что фторирование носителя приводит к исчезновению терминальных (типов VI, V, IV из таблицы 7), т.е. наиболее основных гидроксильных групп с поверхности оксида алюминия (частоты 3793 , 3771 и 3745 см^{-1}), что в целом подтверждается более ранними работами [135]. Мостиковые группы при низком содержании фтора остаются в образце из-за трудности их обмена на F и малой вероятности такого процесса. Однако сигналы от мостиковых OH-групп смещаются в более низкочастотную область на фторированном Al_2O_3 . Скорее всего, это связано с увеличением их силы, что может быть подтверждено данными ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов. На первом этапе фторированные образцы были исследованы методом ИК спектроскопии низкотемпературно-адсорбированного CO.

После анализа ИК-спектров адсорбированного CO на носитель без молибдена, модифицированный фтором, становится ясно, что сила как OH-групп, так и ЛКЦ на

поверхности Al_2O_3 увеличивается после введения промоторов (Рис. 55а). В ИК-спектре адсорбированного СО на исходном оксиде алюминия присутствуют полосы, соответствующие СО на ЛКЦ при $\sim 2183 \text{ см}^{-1}$ и на ОН группах при частоте $\sim 2157 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с литературными данными [136,137]. Полоса ЛКЦ в области $2180\text{-}2220 \text{ см}^{-1}$ является довольно широкой и, вероятно, состоит из нескольких компонент, соответствующих центрам разной силы. Хотя в литературе нет четкого отнесения полос после деконволюции, все в целом согласны с тем, что можно выделить две полосы, соответствующие СО, адсорбированному на центрах Al (IV) и Al (VI) [138,139]. В случае исходного нефторированного Al_2O_3 (рис. 55б) можно выделить полосы 2177 и 2187 см^{-1} . Колебания, соответствующие адсорбированному СО на Al (IV), лежат в области больших волновых чисел, а соответствующие Al (VI) – в более низкочастотной области [139]. При модификации фтором обе эти полосы смещаются на $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ в более высокочастотную область (Рис. 55в). Полоса, соответствующая СО, адсорбированному на ОН-группах, при фторировании образца также смещается в область более высоких частот, что свидетельствует об увеличении кислотной силы остаточных ОН-групп [23].

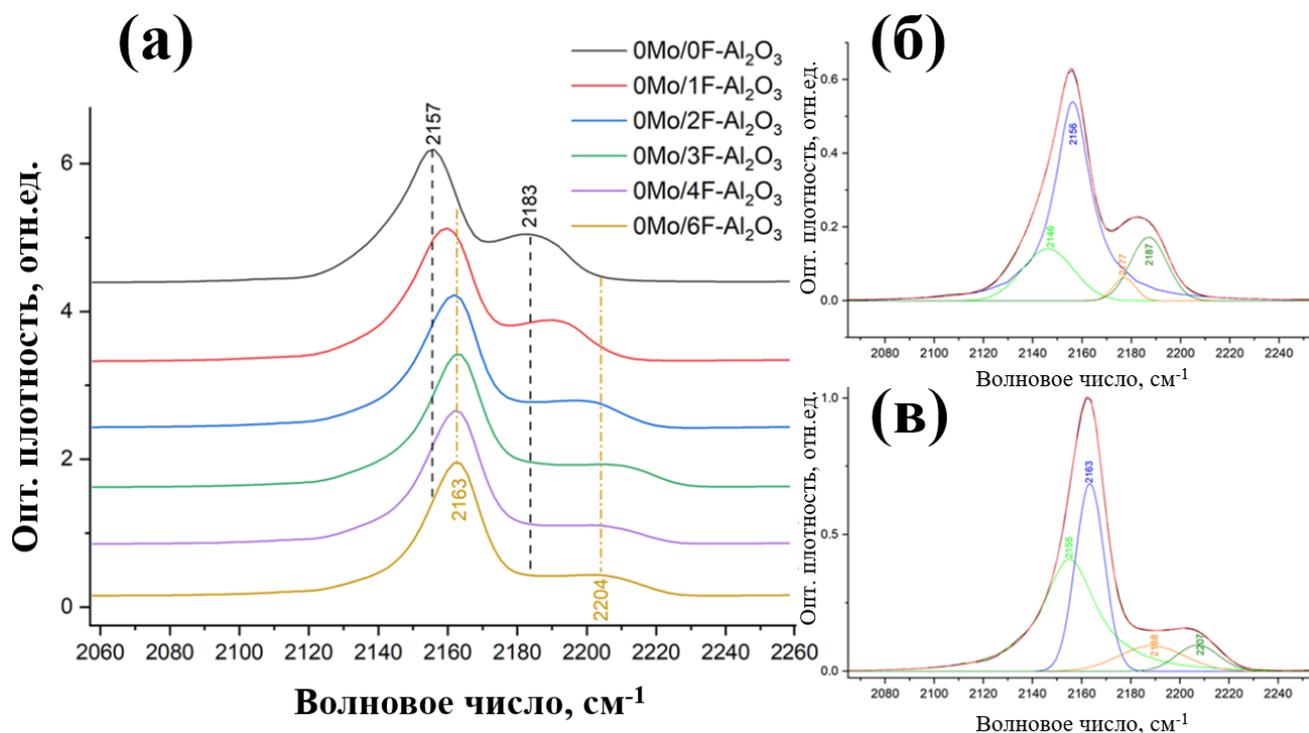


Рисунок 55. а) ИК-спектры образцов $0\text{Mo}/x\text{F}\text{-Al}_2\text{O}_3$ после низкотемпературной адсорбции СО при равновесном давлении 1 мм рт.ст.; б) результат деконволюции спектра СО, адсорбированного на образец $0\text{Mo}/0\text{F}\text{-Al}_2\text{O}_3$; в) результат деконволюции спектра СО, адсорбированного на образец $0\text{Mo}/6\text{F}\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, фторирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению кислотной силы как ЛКЦ, так и ОН-групп носителя (Рис. 56).

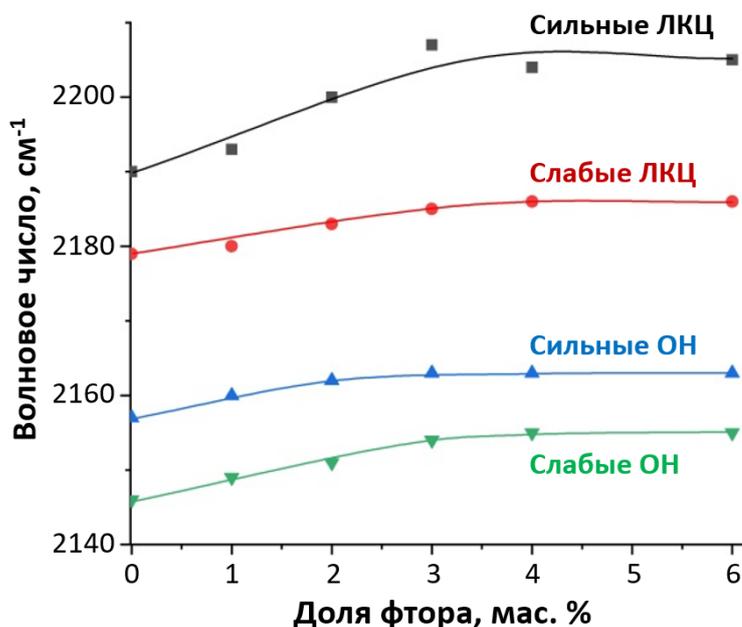


Рисунок 56. Зависимость силы ЛКЦ и ОН групп от доли фтора на образцах $0\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$

Образцы после нанесения молибдена на подложку (серия $9\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$) также были исследованы методом ИКС адсорбированного СО (Рис. 57). Все спектры имеют широкую полосу СО, адсорбированного на ЛКЦ, в диапазоне частот 2180-2220 см⁻¹, полосу 2159-2161 см⁻¹, которая соответствует СО на ОН-группах, и плечо при 2138 см⁻¹, которое относится к физисорбированному СО. По-прежнему наблюдается сдвиг частот СО, адсорбированного на ЛКЦ и ОН-группах, как и в случае фторированных подложек (серия $0\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$, Рис. 55), который указывает на увеличение силы кислотных центров на катализаторах. Однако этот сдвиг в серии $9\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$ выражен очень слабо: смещение полосы ОН-групп составляет всего 2 см⁻¹, что сопоставимо с погрешностью определения частот в ИК-спектрах. Снижение эффекта фторирования подложки на силу кислотных центров молибденсодержащих катализаторов мы связываем с частичным экранированием подложки нанесенной активной фазой.

Таким образом, использование метода ИКС адсорбированного СО при переходе к молибденовым катализаторам становится неинформативным. Поэтому для детального исследования катализаторов был использован более селективный зонд – пиридин (Py), с помощью которого возможно количественно определять концентрации БКЦ и ЛКЦ в

образцах. Кроме того, пиридин способен протонироваться при взаимодействии с БКЦ, что позволяет выделить наиболее кислые ОН-группы (фактически, БКЦ) из общей массы ОН-групп, чего невозможно сделать с помощью СО. Также для анализа был использован 2,6-ди-*трет*-бутил-пиридин (ДТВРy), который является специфическим зондом на БКЦ: объёмные *трет*-бутильные заместители не позволяют ему взаимодействовать с ЛКЦ.

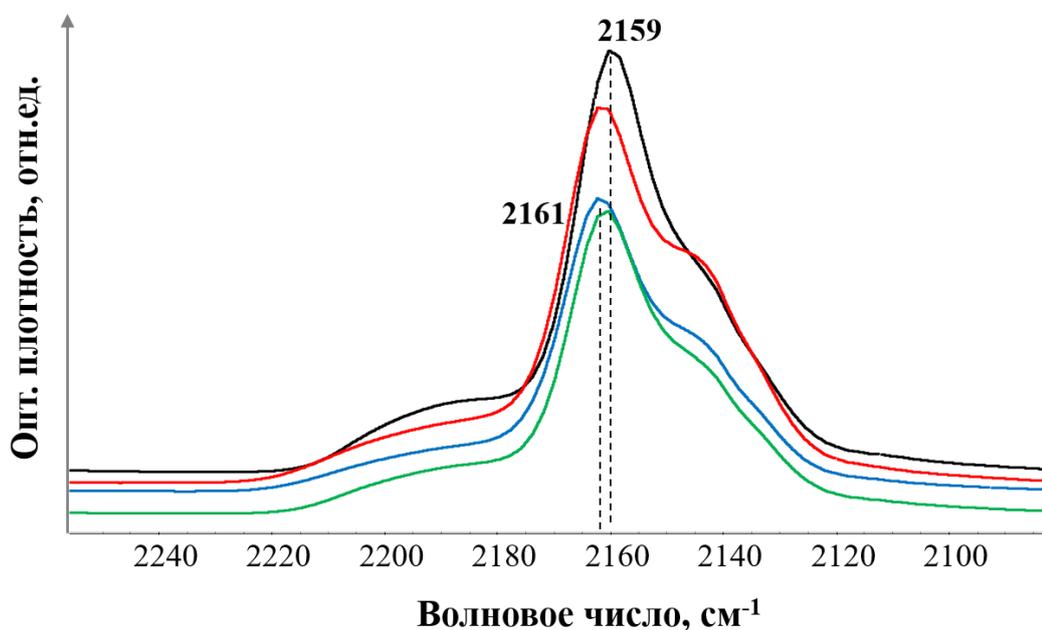


Рисунок 57. ИК-спектры образцов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ после низкотемпературной адсорбции СО при равновесном давлении 1 мм рт.ст.

Спектры адсорбированного пиридина для серий $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 58. На всех спектрах присутствуют четыре основных полосы 1620, 1577, 1494, 1452 cm^{-1} , которые отвечают основным модам колебаний пиридина, координированного на ЛКЦ: 8a, 8b, 19a, 19b, соответственно. Практическое значение для идентификации и определения концентрации координированного пиридина имеют моды 1620 (ν_{8a}) и 1452 (ν_{19b}) cm^{-1} . Кроме того, при детальном изучении спектров можно также обнаружить полосы 1640 и 1545 cm^{-1} , которые соответствуют модам 8a и 19b протонированного пиридина, т.е. указывают на наличие БКЦ на образцах. В рамках серии $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением доли фтора от 0 до 4 мас. % концентрация ЛКЦ снижалась незначительно с 227 до 186 мкмоль/г (Табл. 8). Резкое снижение концентрации льюисовских кислотных центров при дальнейшем фторировании оксида алюминия, может быть связано с различными эффектами, связанными в том числе с образованием новых алюминий-фторсодержащих фаз [140,141]. Концентрация БКЦ в

серии, модифицированной фтором, возрастала с 2 до 11-13 мкмоль/г при увеличении доли вводимого модификатора. Для серии образцов, модифицированных SiF_6^{2-} , при возрастании количества фторирующего агента концентрация ЛКЦ оставалась в диапазоне 223-249 мкмоль/г (Табл. 8). Различия в этом случае не превышают точности определения концентраций методом ИК-спектроскопии адсорбированного Py (~ 15 отн. %). В то же время концентрация БКЦ в серии увеличилась с 2 до 8 мкмоль/г.

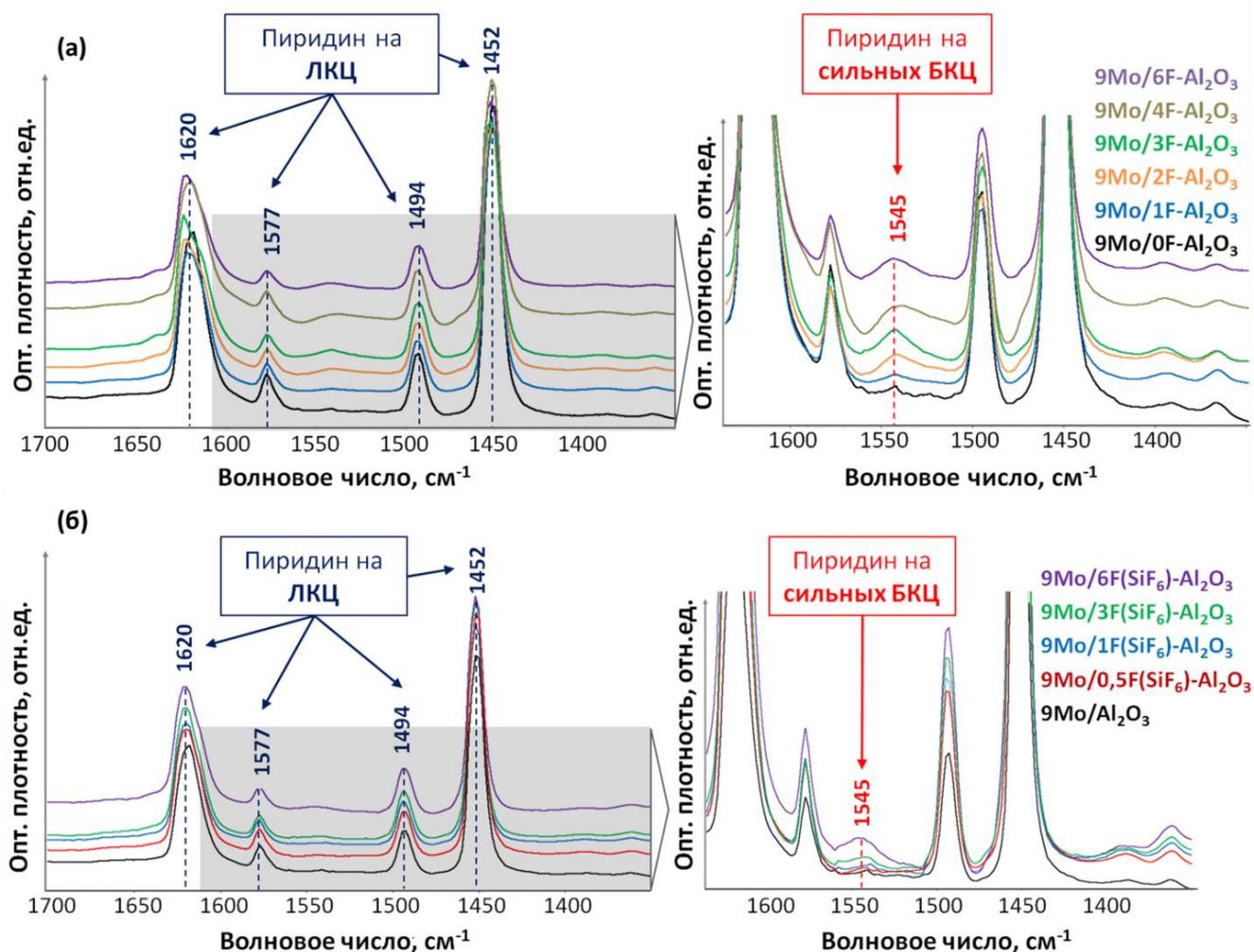


Рисунок 58. ИК-спектры в диапазоне $1300\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ после адсорбции пиридина на серии образцов а) $9\text{Mo}/x\text{F}\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$

Спектры адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина для серий $9\text{Mo}/x\text{F}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рисунке 59. Основная полоса 1615 см^{-1} соответствует протонированной форме ДТВРy, а малоинтенсивная полоса 1575 см^{-1} – остаточным количествам ДТВРy, адсорбированного на поверхности за счет водородных связей с ОН-группами. Как видно из таблицы 8, концентрация БКЦ, определенная с помощью ДТВРy на порядок выше, чем БКЦ, определенная методом адсорбции

пиридина. Такая разница, вероятно, связана с большей, чем у пиридина, основностью ДТВРy, которая позволяет ему протонироваться на более слабых ОН-группах. В целом, рост концентрации БКЦ, определяемых методом ИК-спектроскопии адсорбированного ДТВРy в сериях 9Mo/xF-Al₂O₃ и 9Mo/xF(SiF₆)-Al₂O₃, сопоставим с увеличением концентрации БКЦ, определяемых методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Поэтому можно предположить, что рост брэнстедовских кислотных центров происходит за счет увеличения количества наиболее сильных центров, способных к протонированию пиридина.

Таблица 8. Кислотные свойства синтезированных образцов, определённые методом ИК-спектроскопии адсорбированных пиридина (Py) и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (ДТВРy)

Образец	Концентрация БКЦ (Py), мкмоль/г	Концентрация ЛКЦ (Py), мкмоль/г	Концентрация БКЦ (ДТВРy), мкмоль/г
9Mo/Al ₂ O ₃	1,9 ± 0,3	227 ± 34	18,6 ± 2,8
9Mo/1F-Al ₂ O ₃	3,3 ± 0,5	194 ± 29	17,5 ± 2,6
9Mo/2F-Al ₂ O ₃	8,8 ± 1,3	187 ± 28	20,4 ± 3,0
9Mo/3F-Al ₂ O ₃	13,2 ± 2,0	185 ± 28	26,0 ± 3,9
9Mo/4F-Al ₂ O ₃	12,3 ± 1,8	186 ± 28	22,3 ± 3,3
9Mo/6F-Al ₂ O ₃	10,6 ± 1,6	144 ± 22	20,5 ± 3,0
9Mo/0,5F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	2,0 ± 0,3	249 ± 37	21,7 ± 3,3
9Mo/1F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	3,2 ± 0,5	223 ± 33	20,4 ± 3,0
9Mo/3F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	5,2 ± 0,8	241 ± 36	24,6 ± 3,7
9Mo/6F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	8,0 ± 1,2	225 ± 34	22,9 ± 3,4
9Mo/0,5B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	17,1 ± 2,6	223 ± 33	23,4 ± 3,5
9Mo/1B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	15,7 ± 2,4	191 ± 29	23,0 ± 3,4
9Mo/3B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	17,8 ± 5,3	не опред.	27,0 ± 4,0
9Mo/6B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	12,6 ± 3,8	не опред.	26,7 ± 4,0

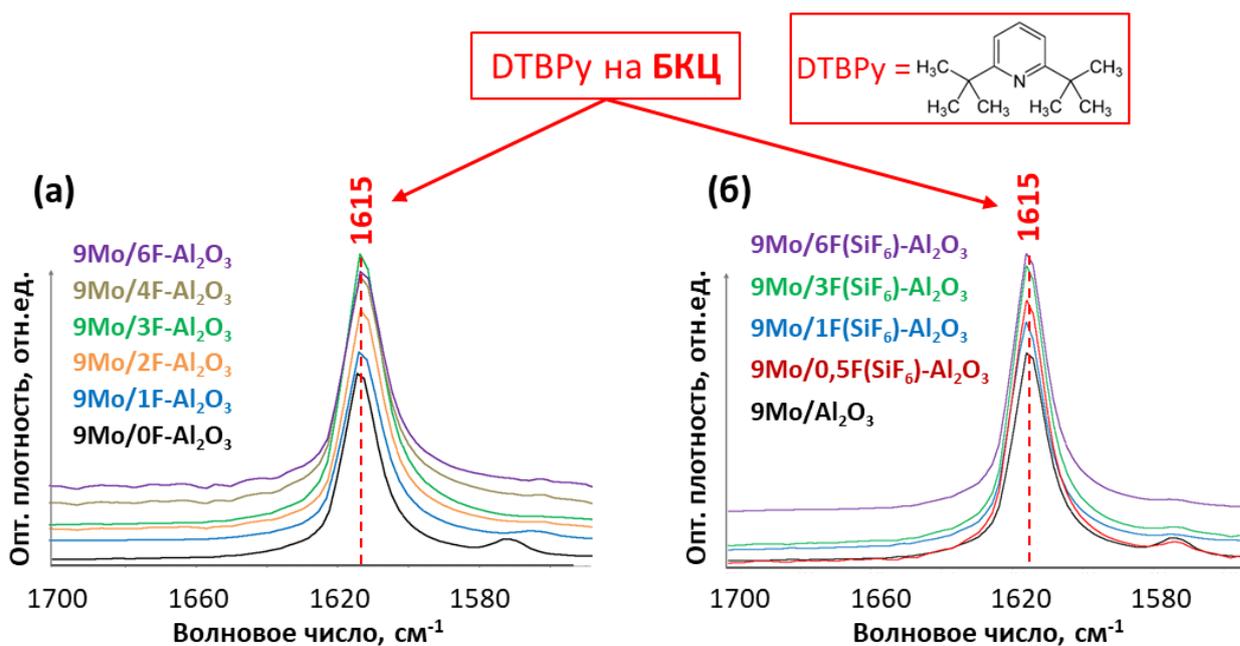


Рисунок 59. ИК-спектры в диапазоне 1550-1700 см^{-1} после адсорбции DTBPy на серии образцов а) $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$, б) $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$

Спектры адсорбированного пиридина для серии $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунках 60-61. На рисунке 60 приведены спектры без вычитания исходного спектра до адсорбции зонда. Можно видеть, что с увеличением доли бора в интересующей нас области появляется широкая и интенсивная полоса 1100-1600 см^{-1} , которая соответствует оксиду бора, и затрудняет определение полос адсорбированного пиридина. Поэтому использование полосы 1452 см^{-1} для определения ЛКЦ в случае образцов $9\text{Mo}/3\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/6\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ невозможно.

На спектрах вычитания на рисунке 61 о присутствии и силе ЛКЦ можно судить по полосе 1618-1627 см^{-1} (ν_{8a}). С ростом содержания бора полоса смещается в высокочастотную область, что указывает на рост силы ЛКЦ. Мы предполагаем, что появление сильных ЛКЦ связано с присутствием оксида бора на поверхности катализаторов. В присутствии бора в серии катализаторов увеличивается также концентрация БКЦ, о чем свидетельствуют полосы 1640 и 1545 см^{-1} протонированной формы пиридина. Как видно из таблицы 8, внесение 0,5 мас. % бора приводит к увеличению концентрации БКЦ с 1,9 до 17,1 $\mu\text{моль/г}$. При дальнейшем увеличении содержания бора концентрация БКЦ остается практически постоянной и даже имеет тенденцию к снижению для $9\text{Mo}/6\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$.

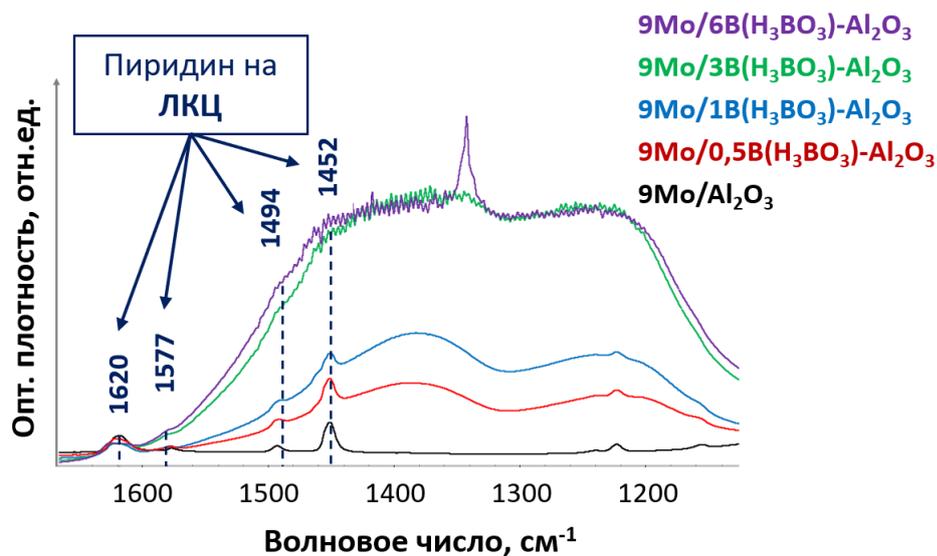


Рисунок 60. ИК-спектры после адсорбции пиридина на серии образцов $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне $1300\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ без вычитания исходного спектра

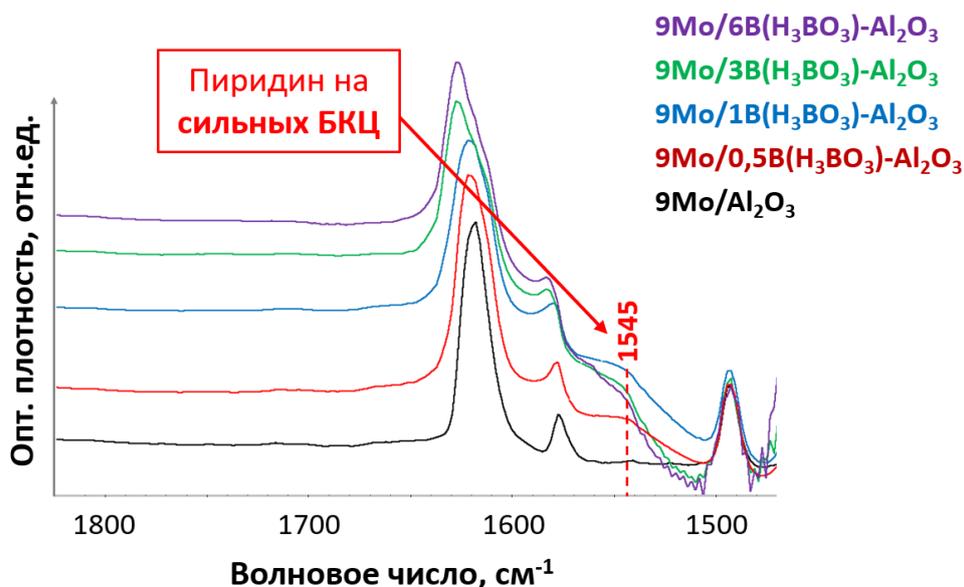


Рисунок 61. ИК-спектры после адсорбции пиридина на серии образцов $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне $1450\text{-}1850\text{ см}^{-1}$

Спектры адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина для серии $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 62. С ростом содержания бора увеличивается и концентрация БКЦ, которым соответствует полоса 1615 см^{-1} . Различие в концентрациях БКЦ, определенных с помощью Ру и ДТВРу (Табл. 8), для борной серии относительно небольшое по сравнению с серией $9\text{Mo}/xF(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это указывает на то,

что в присутствии бора образуются именно сильные БКЦ, которые могут протонировать и пиридин, и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин.

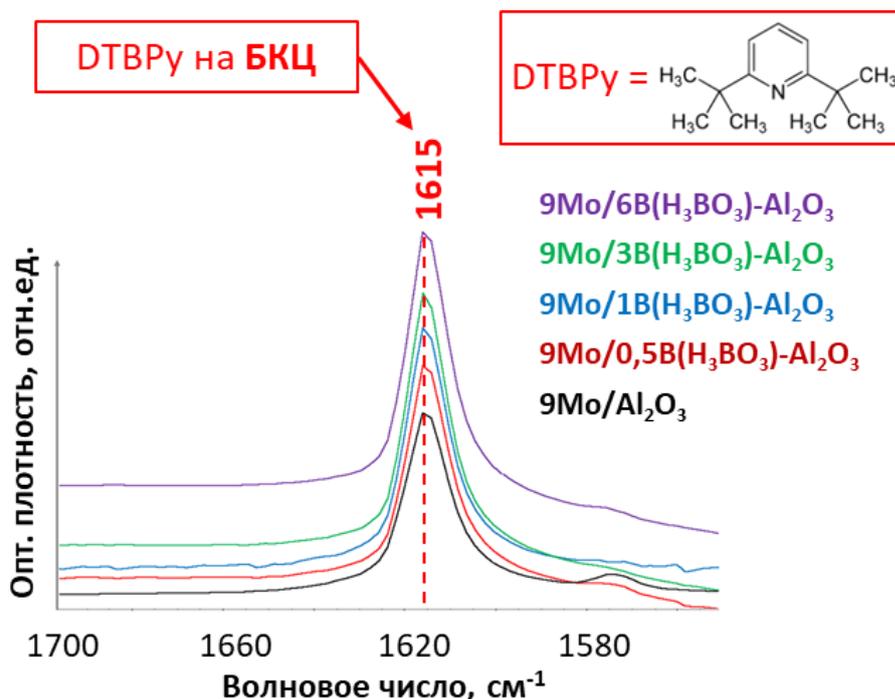


Рисунок 62. ИК-спектры после адсорбции 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина на серии образцов $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне $1550\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

Таким образом, для всех серий катализаторов с ростом доли модификаторов происходит кратное увеличение концентрации сильных БКЦ, определенное по ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Общая концентрация БКЦ, рассчитанная с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного DTBPu, также увеличивается. Однако рост не превышает 50 % относительно немодифицированного образца. Общая концентрация ЛКЦ в образцах на порядок выше, чем БКЦ. В рамках серий $9\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$, и особенно $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$, эта концентрация уменьшается. Влияние кислотных центров разной природы в образцах на их поведение в реакции метатезиса мы детально рассмотрим после обсуждения каталитических свойств в следующем разделе.

3.2. Каталитические свойства синтезированных образцов

Основные результаты, представленные и описанные в разделе 3.1, в полной мере отражены в публикациях [126–128,142]¹¹.

3.2.1. Отработка методики предобработки катализатора

Протеканию каталитической реакции метатезиса пропилена предшествует стадия преактивации катализатора. Традиционно в ходе данного этапа каталитическая композиция продувается инертным газом при температуре 450-550 °С. Как указано в соответствующих пунктах обзора, процессы, происходящие с катализатором на данной стадии, до конца не ясны. Однако в литературе имеется ряд предположений о том, что на данном этапе происходит с катализатором. Во-первых, поверхность катализатора обезвоживается и очищается от сорбированных на ней примесей. Во-вторых, происходит частичное восстановления молибдена из степени окисления +6 до +5 или +4. Вопрос о том, молибден с каким электронным строением легче образует каталитические центры, является в литературе открытым [45–48,63,143] (подробнее см. п. 1.5 данной работы).

В рамках отработки методики проведения каталитических экспериментов была изучена предобработка катализатора на образце $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при следующих условиях проведения эксперимента: m катализатора = 3 г (фракция 0,5-1,0 мм), объемная скорость подачи C_3H_6 = 30 мл/мин, T = 100 °С, давление атмосферное. Предобработку катализатора проводили в токе одного из газов: N_2 , Ar , H_2 с объёмной скоростью подачи 30 мл/мин при различных температурах в течение 1 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 9.

¹¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2.-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: статья **A.I. Nikiforov**. Promoting effect of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts fluorination on their reactivity in propylene metathesis / **Nikiforov A.I.**, Popov A.G., Chesnokov E.A., Ivanova I.I. // *Journal of Catalysis*. – 2022. – V. 415. P. 58–62, статья **A.I. Nikiforov**. Effect of Support Treatment with Modifiers, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and H_3BO_3 , on the Catalytic Properties of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Propylene Metathesis / **Nikiforov A.I.**, Chesnokov E.A., Popov A.G., Nikiforov I.A., Ivanova I.I // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – V. 63, – № 2. P. 219–225, статья **А. И. Никифоров**. Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена / **Никифоров А. И.**, Чесноков Е. А., Никифоров И. А., Попов А. Г., Маслаков К. И. // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2022. – Т. 22, – № 4. С. 390-397 и патент на изобретение 2782893 РФ. Способ приготовления катализатора метатезиса низших олефинов, катализатор и его применение. № 2782893: заявлен 29.11.2021; опубликован 11.07.2022 / **А.И. Никифоров**, А.Г. Попов, Е.А. Чесноков, И.И. Иванова. – 16 с. В представленных работах вклад Никифорова А.И. был определяющим и составлял от 60 до 80 %.

Таблица 9. Результаты экспериментов по отработке методики предобработки катализаторов

Газ на предобработке	Т предобработки, °С	Конверсия C ₃ H ₆ , %
Без стадии активации	-	0
H ₂	150	1
H ₂	350	1
H ₂	400	5
H ₂	500	4
N ₂	400	6
N ₂	500	26
N ₂	550	26
Ar	400	5
Ar	500	10

Из полученных данных видно, что каталитическая активность образцов критически зависит от условий стадии предобработки. Оптимальной является предобработка катализатора в токе азота при 500 °С. Для объяснения данных закономерностей было исследовано восстановление оксида молибдена в токе азота, аргона и водорода при 500 °С с помощью метода РФЭС *in situ*.

Обзорные РФЭС спектры исследованных образцов приведены на рисунке 63, а спектры высокого разрешения линий элементов показаны на рисунках 64-65. Обработка образцов в азоте, аргоне и водороде приводит к резкому уменьшению содержания углерода на поверхности в результате десорбции углеродсодержащих загрязнений, как видно из обзорного спектра. Спектры РФЭС Al 2p (Рис. 64а) практически идентичны для всех образцов и были использованы для энергетической калибровки спектров для устранения влияния зарядки образца при съёмке. Обработка образцов в азоте, аргоне и водороде приводит к резкому уменьшению содержания углерода на поверхности в результате десорбции углеродсодержащих загрязнений, что видно из спектров C 1s РФЭС (Рис. 64б). Спектр РФЭС Mo 3d исходного образца (Рис. 65) наблюдается в виде дублета с энергией связи компоненты Mo 3d_{5/2} равной 232,9 эВ, что характерно для молибдена в степени окисления +6 [144]. После обработки в потоке как азота, так и аргона, спектр Mo 3d практически не изменяется. Наблюдалось лишь небольшое увеличение энергии

связи компоненты Mo 3d_{5/2} до ≈ 233,2 эВ. Это может быть связано как с изменением локального окружения атомов молибдена при сохранении степени окисления +6, так и с изменением в матрице оксида алюминия, энергия связи линии которого использовалась для калибровки и предполагалась неизменной.

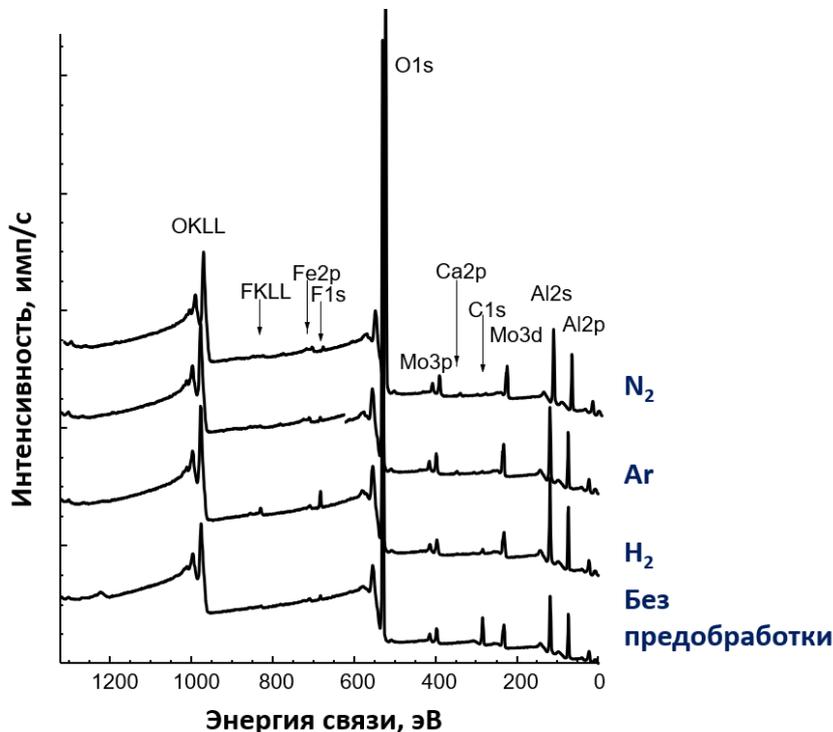


Рисунок 63. Обзорные РФЭС спектры образцов

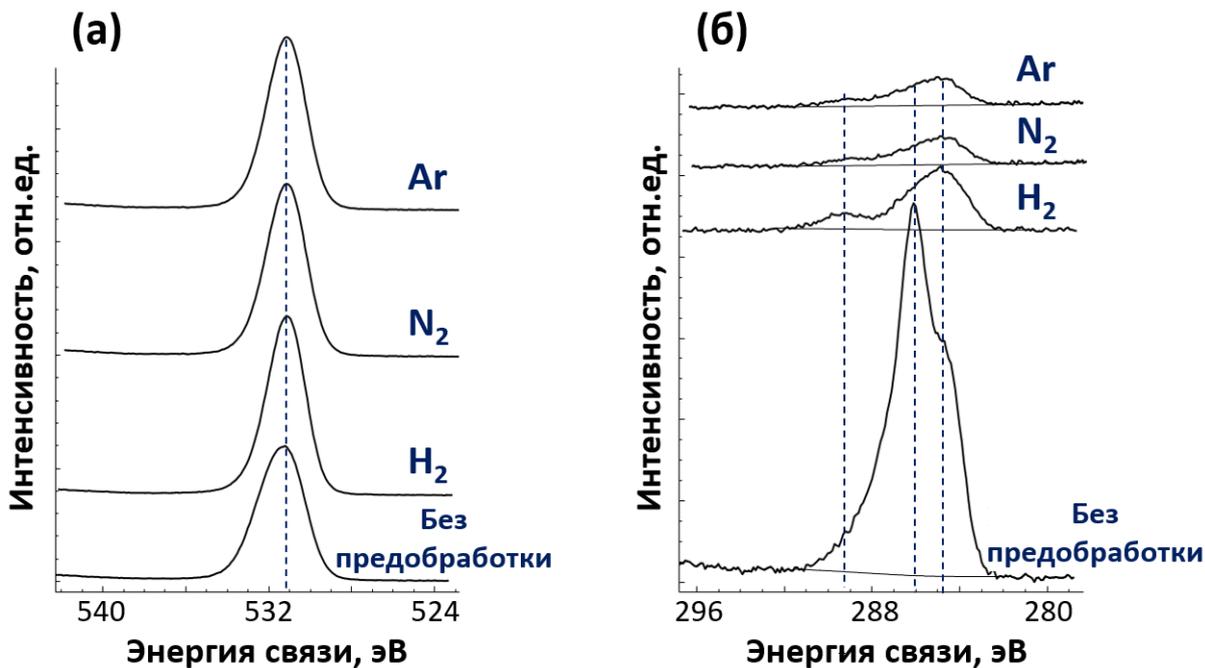


Рисунок 64. Спектры РФЭС а) Al 2p; б) C 1s образца MoO₃/Al₂O₃ до и после предобработки

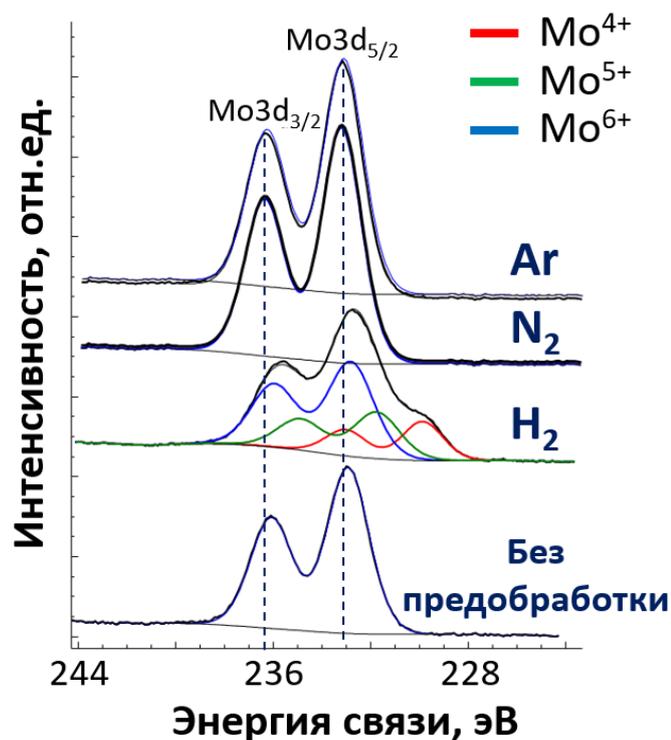


Рисунок 65. Спектры РФЭС Mo 3d образца MoO₃/Al₂O₃ до и после предобработки

Однако после обработки образцов в потоке водорода происходит существенное восстановление молибдена. Mo3d спектр обработанного в водороде образца был разложен на компоненты, отвечающие различным окисленным состояниям молибдена. Результаты разложения показаны на рисунке 65 и приведены в таблицах 10-11. Для разложения спектра была использована наиболее простая модель, предполагающая для каждого окисленного состояния симметричную форму компонент дублета и близкую полуширину. Несмотря на то, что в литературе [144] приводят и более комплексные модели, использовать их в данном случае затруднительно из-за сложной формы линий и сильного перекрытия компонент в экспериментальном спектре. Представленные результаты РФЭС позволяют заключить, что в исходном образце и образцах, обработанных в азоте и в аргоне, компоненты, соответствующие восстановленным формам молибдена, не выявлены.

Таким образом, по причине того, что в терминах электронного строения молибдена, объяснить различное поведение катализаторов при их предобработке в азоте и аргоне нельзя, степень окисления молибдена в оксиде является важным, но не единственным

параметром, влияющим на проявляемую каталитическую активность в реакции метатезиса пропилена.

Таблица 10. Доля атомов молибдена в различных степенях окисления на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС

Образец	v (Mo), %		
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
Без обработки	0	0	100
Обработка в H ₂	20	27	53
Обработка в N ₂	0	0	100
Обработка в Ar	0	0	100

Таблица 11. Энергии связи компонент в спектрах РФЭС исследованных образцов

Образец	E(Mo 3d _{5/2}), эВ			E(Al 2p), эВ
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Al ³⁺
Без обработки	–	–	232,9	74,6
Обработка в H ₂	229,9	231,8	232,8	74,6
Обработка в N ₂	–	–	233,2	74,6
Обработка в Ar	–	–	233,1	74,6

В ходе работы было выдвинуто предположение о том, что разница в эффекте азота или аргона связана с микропримесями в этих газах органических соединений или воды. Однако анализ газов масс-спектрометрически не выявил значимых органических примесей в газах. Содержание воды в азоте и аргоне находилось на уровне 0,003 и 0,007 мол. %, соответственно. Возможно, следы воды за счёт её реадсорбции на катализатор в ходе охлаждения оказывают влияние на каталитические свойства в реакции метатезиса, но данный вопрос, несомненно, требует дальнейшего изучения.

По результатам анализа стадии предобработки катализаторов для дальнейших каталитических экспериментов был выбран протокол предобработки, заключающийся в прокаливании образцов в каталитическом реакторе в течение 1 ч при 500 °С в токе азота.

3.2.2. Каталитические свойства модифицированных систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Связь между количеством введенного в носитель модификатора и каталитическими свойствами полученных образцов была исследована в условиях реакции метатезиса пропилена в этилен и бутилены. Были выбраны довольно мягкие условия проведения экспериментов по причине того, что в условиях низких конверсий данный параметр линейно коррелирует с TOF (“Turnover Frequency” – рус. частота оборотов) и служит корректной мерой активности катализатора. Условия проведения экспериментов были следующие: m катализатора = 0,8 г (фракция 0,5-1,0 мм), объемная скорость подачи C_3H_6 составляла 30 мл/мин, $T = 50$ °С, давление атмосферное. Предобработку катализатора проводили в токе N_2 с объемной скоростью подачи 30 мл/мин при температуре 500 °С в течение 1 ч. Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 12 и рисунке 6б.

Таблица 12. Результаты каталитических экспериментов по метатезису пропилена

Образец	Время реакции, ч				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
	Конверсия C_3 , мол. %				
$9\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
$9\text{Mo}/1\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6
$9\text{Mo}/2\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	3,2	3,1	3,1	2,9	2,8
$9\text{Mo}/3\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	3,9	3,7	3,6	3,5	3,4
$9\text{Mo}/4\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	4,3	4,1	4,0	3,9	3,8
$9\text{Mo}/6\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	4,5	4,4	4,3	4,1	3,9
$9\text{Mo}/0,5\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4
$9\text{Mo}/1\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$	2,3	2,1	2,0	1,9	1,8
$9\text{Mo}/3\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$	4,6	4,1	3,7	3,5	3,2
$9\text{Mo}/6\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$	5,8	5,4	5,1	4,9	4,7
$9\text{Mo}/0,5\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$	8,6	8,2	8,0	7,2	7,3
$9\text{Mo}/1\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$	9,4	8,8	8,3	8,0	7,6
$9\text{Mo}/3\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$	6,4	6,4	5,4	4,8	4,3
$9\text{Mo}/6\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$	6,0	5,2	4,5	4,1	3,7

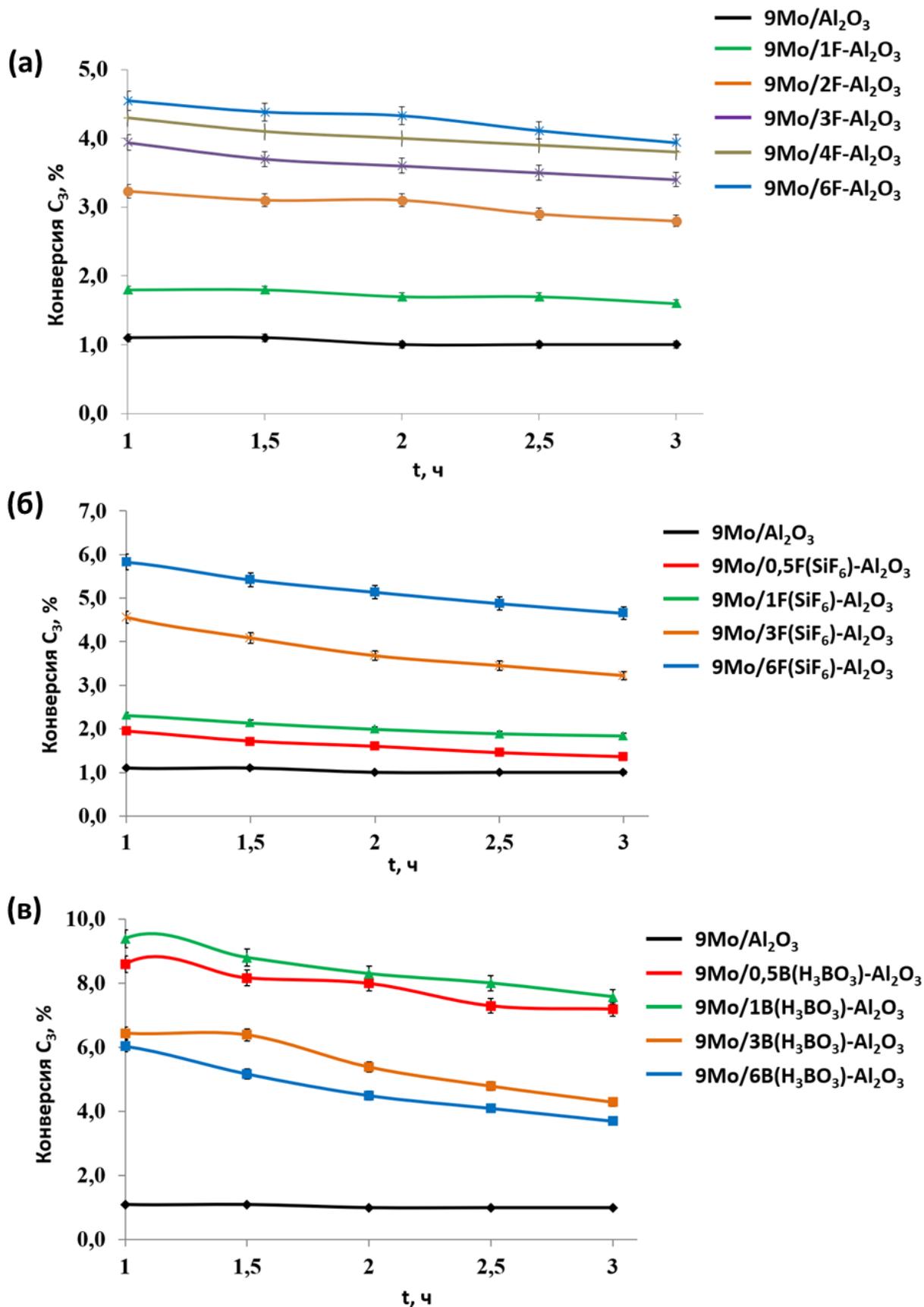


Рисунок 66. Зависимость конверсии пропилена от времени протекания реакции для серий катализаторов с носителем, модифицированным а) NH_4HF_2 , б) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в) H_3BO_3

В условиях низких давления и температуры мольная селективность по целевым продуктам ($C_{2=}$ + $\Sigma C_{4=}$) во всех экспериментах была выше 92 % (Табл. 13).

Таблица 13. Показатели мольных селективностей по целевым продуктам метатезиса ($C_{2=}$ + $\Sigma C_{4=}$) спустя 2 ч от начала протекания реакции

Образец	Мольная селективность, %
9Mo/Al ₂ O ₃	95
9Mo/1F-Al ₂ O ₃	96
9Mo/2F-Al ₂ O ₃	96
9Mo/3F-Al ₂ O ₃	92
9Mo/4F-Al ₂ O ₃	93
9Mo/6F-Al ₂ O ₃	94
9Mo/0,5F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	96
9Mo/1F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	97
9Mo/3F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	96
9Mo/6F(SiF ₆)-Al ₂ O ₃	97
9Mo/0,5B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	94
9Mo/1B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	97
9Mo/3B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	95
9Mo/6B(H ₃ BO ₃)-Al ₂ O ₃	94

Из полученных экспериментальных данных видно, что фторирование носителя γ -Al₂O₃ молибденсодержащих катализаторов метатезиса позволяет увеличить активность последних примерно в 4 раза. Исходя из большого набора полученных данных наблюдаемый эффект можно объяснить несколькими основными факторами. Во-первых, более кислые центры фторированного носителя могут способствовать образованию активных молибденсодержащих поверхностных центров. Как было отмечено в соответствующем пункте обзора литературы, олигомерные фрагменты MoO_{5/6} образуются на более кислых гидроксильных группах HO-Al. В то время как изолированные центры MoO₄ формируются при взаимодействии ионов молибдена с более основными терминальными гидроксильными группами HO-Al (IV/VI). Первый тип поверхностных групп легко превращается в активные центры в условиях реакции метатезиса что может служить причиной повышенной активности фторированных

катализаторов. Однако зафиксированные изменения в кислотных свойствах фторированных носителей не привели к значимому изменению в соотношении между изолированными и олигомерными поверхностными оксидными фрагментами молибдена по данным спектроскопии КР (Рис. 46а).

Другой причиной наблюдаемого эффекта может быть облегчение образования активных центров за счет присутствия более кислых ОН-групп на поверхности носителя или оксида молибдена. В соответствии с предложенным ранее механизмом образования молибден-карбеновых центров [63] важную роль играют поверхностные ОН-группы оксида молибдена, которые участвуют в лимитирующей стадии образования поверхностных изопропоксидов с последующим образованием молибден-карбеновых активных центров. Однако нельзя исключать влияние и кислых ОН-групп оксида алюминия на образование Мо-карбеновых центров. Можно видеть, что конверсия пропилена для серии катализаторов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ явно коррелирует с количеством сильных БКЦ поверхности, обнаруживаемых с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рис. 67а). Интересно также отметить, что похожей взаимосвязи с общим количеством БКЦ, детектируемым с использованием более сильного основания – 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, не обнаруживается (Рис. 67б). Также нет явной корреляции конверсии с количеством ЛКЦ на поверхности (Рис. 67в).

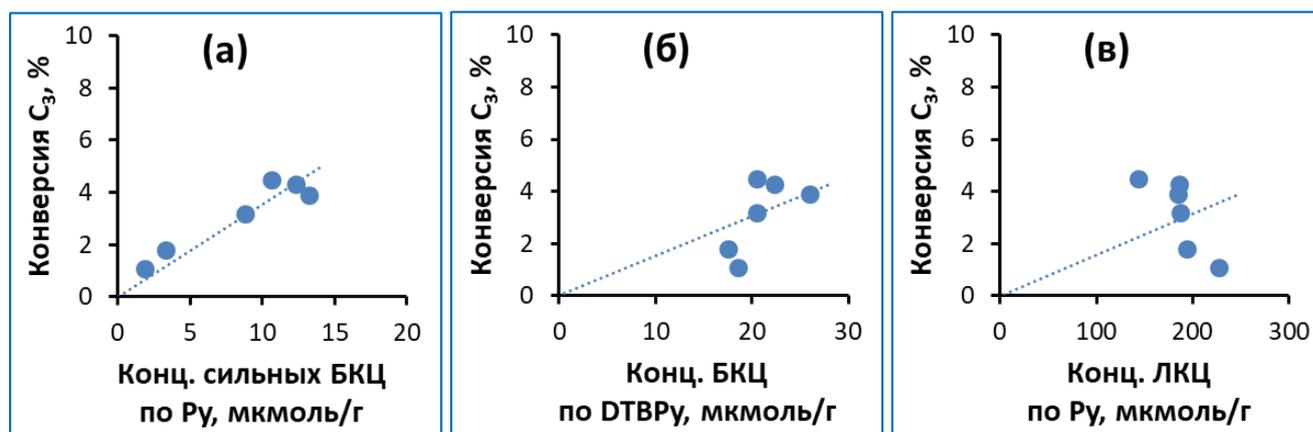


Рисунок 67. Взаимосвязь между конверсией пропилена и а) концентрацией сильных БКЦ, б) общей концентрацией БКЦ, в) концентрацией ЛКЦ для серии катализаторов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В случае образцов, модифицированных SiF_6^{2-} , с ростом количества модификатора происходит возрастание активности катализатора примерно в 5 раз (Рис. 66б). В терминах изменения доли более легко активируемых олигомерных форм поверхностного оксида

молибдена данный феномен также объяснить нельзя. Однако можно видеть, что конверсия пропилена имеет практически линейную зависимость от количества сильных БКЦ с коэффициентом достоверности аппроксимации, равным 0,96 (Рис. 68а). Такой взаимосвязи между активностью катализатора и общим количеством БКЦ обнаружить не удастся (Рис. 68б). Взаимосвязей с количеством ЛКЦ поверхности также нет (Рис. 68в).

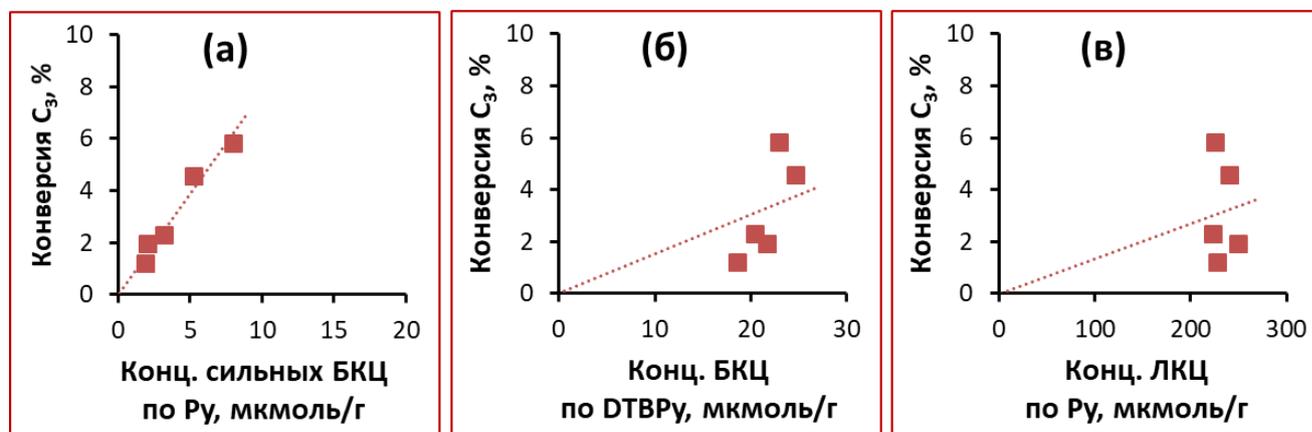


Рисунок 68. Взаимосвязь между конверсией пропилена и а) концентрацией сильных БКЦ, б) общей концентрацией БКЦ, в) концентрацией ЛКЦ для серии катализаторов $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$

Модифицирование носителя борной кислотой сначала приводит к возрастанию активности полученных катализаторов, а затем при высоком содержании бора к её снижению (Рис. 66в). Рост конверсии с 2 до 8 % при добавлении всего 0,5 мас. % бора как и в случае фторированных систем не может быть обусловлен возрастанием доли олигомерных форм оксида молибдена, т.к. сдвига соответствующей полосы 989 см^{-1} в спектрах КР не происходит (Рис. 46в). Снижение конверсии пропилена при высоком содержании бора, вероятно, связано с состоянием фазы оксида молибдена на поверхности. По всей видимости, оксид бора, закрепляясь на поверхности Al_2O_3 , приводит к её частичному экранированию. Данное обстоятельство препятствует закреплению на поверхности носителя молибденсодержащих фрагментов. По этой причине часть молибдена присутствует на поверхности бор-модифицированных образцов в виде неактивного в реакции MoO_3 , по данным спектроскопии КР (Рис. 46в). Понятно, что при увеличении количества введенного бора, возрастает и экранирование Al_2O_3 , что приводит к увеличению доли не связанного с поверхностью MoO_3 . С этим фактом, видимо, и связано уменьшение показателей конверсии при увеличении доли бора > 3 мас. % в модифицированных образцах.

По части взаимосвязи кислотных свойств катализатора с его активностью в реакции метатезиса пропилена можно сделать следующие выводы. В серии борсодержащих образцов конверсия пропилена увеличивается с ростом количества сильных БКЦ (Рис. 69). Отсутствие чёткой корреляции, аналогичной предыдущим двум сериям с F-содержащими промоторами, может быть связано с погрешностью определения БКЦ из-за присутствия оксида бора, который затрудняет количественные расчеты спектров, как было показано выше (Рис. 61). Тем не менее, на качественном уровне можно проследить скачкообразное увеличение концентрации сильных БКЦ при введении даже минимального количества бора, что сопровождается резким увеличением конверсии. Зависимости конверсии пропилена от концентрации льюисовских кислотных центров, как и в случае фторированных систем, найдено не было (Рис. 69в).

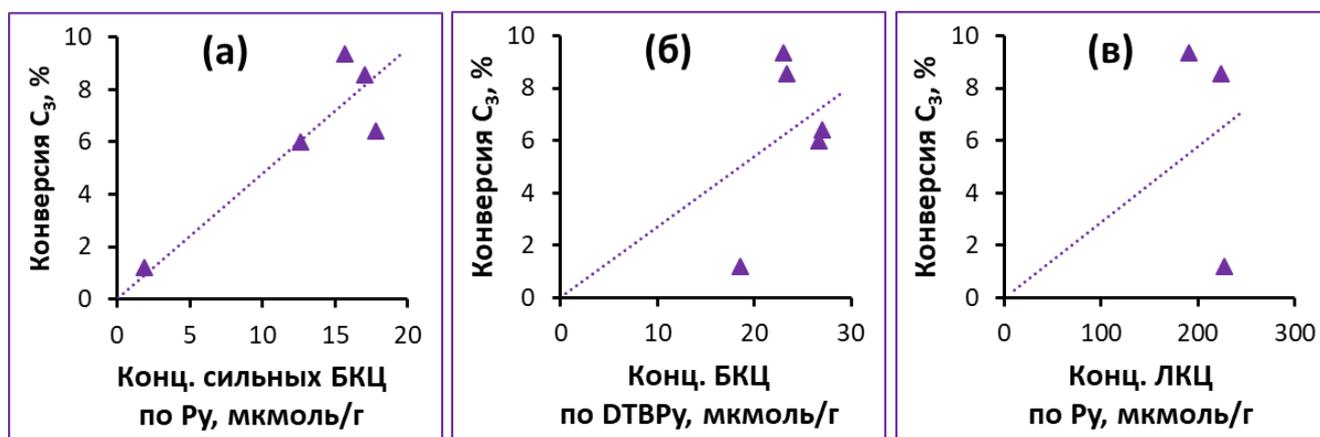


Рисунок 69. Взаимосвязь между конверсией пропилена и а) концентрацией сильных БКЦ, б) общей концентрацией БКЦ, в) концентрацией ЛКЦ для серии катализаторов $9\text{Mo}/x\text{V}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные результаты указывают на механизм образования каталитических молибден-карбеновых центров с участием брэнстедовских кислотных центров. При этом, как видно из получаемых данных, особую роль в данном процессе играют именно сильные БКЦ.

3.2.3. Действительно ли важны кислотные центры Брэнстеда?

Для подтверждения участия БКЦ в метатезисе пропилена нами были проведены дополнительные эксперименты с использованием ИК-спектроскопии *in situ*. Условия проведения каталитических экспериментов были стандартные, за исключением температуры, которая составляла 100 °С. Параметр WHSV был такой же, что и для

экспериментов в каталитической установке. В качестве исследуемого катализатора был выбран немодифицированный $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зарегистрированные в процессе проведения метатезиса пропилена спектры представлены на рисунке 70.

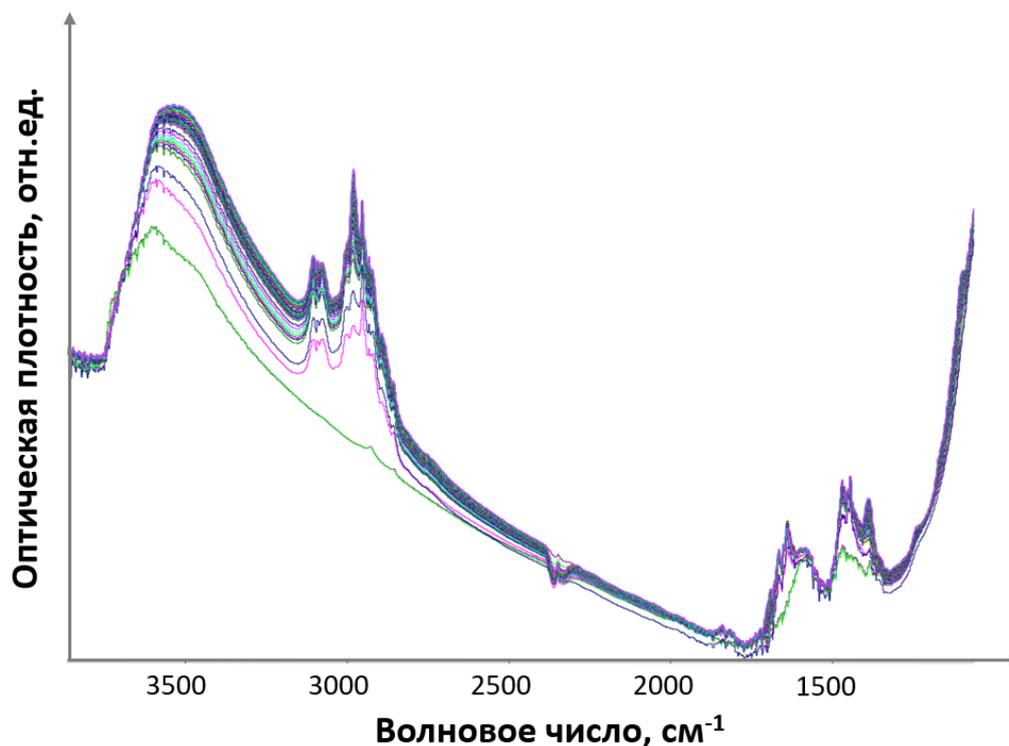


Рисунок 70. Спектры ИК *in situ* образца $9\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе C_3H_6 при $100\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 71 результаты уже представлены в виде спектров вычитания (разностных спектров): 2-й спектр – 1-й спектр, затем 3-й спектр – 2-й спектр и т.д. Таким образом, интенсивные полосы указывают на быструю эволюцию спектров во времени, а малоинтенсивные – на то, что спектры со временем практически не изменяются. В спектрах ИК *in situ* можно выделить две стадии: первая связана с адсорбцией пропилена, вторая – с его превращением в продукты метатезиса. На первой стадии на разностных спектрах наблюдаются интенсивные полосы в области $2900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, а также в области $1350\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям в молекулах субстрата. Высокая интенсивность разностных спектров указывает на быструю эволюцию спектров во времени из-за адсорбции молекул пропилена на образце, а также на их появление в газовой фазе. Через сравнительно небольшое время, около 10 мин от начала подачи C_3H_6 , эволюция этих полос прекращается, после чего становится отчетливо заметен рост полос при 2979 , 1690 , 1467 , 1386 и 1098 см^{-1} (Рис. 71б и Табл. 14). Важно иметь в виду, что область $2650\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ отвечает за валентные колебания CO_2 , который, очевидно, находится в

газовой фазе на пути луча ИК-спектрометра. Таким образом, наблюдаемая полоса является результатом флуктуаций данного газа в атмосфере. Поэтому она не может быть скомпенсирована при вычитании спектра фона, который регистрировался только в начале проведения каталитического эксперимента. То же относится и к области волновых чисел 1650-1500 см^{-1} , содержащей частоты валентных колебаний воды.

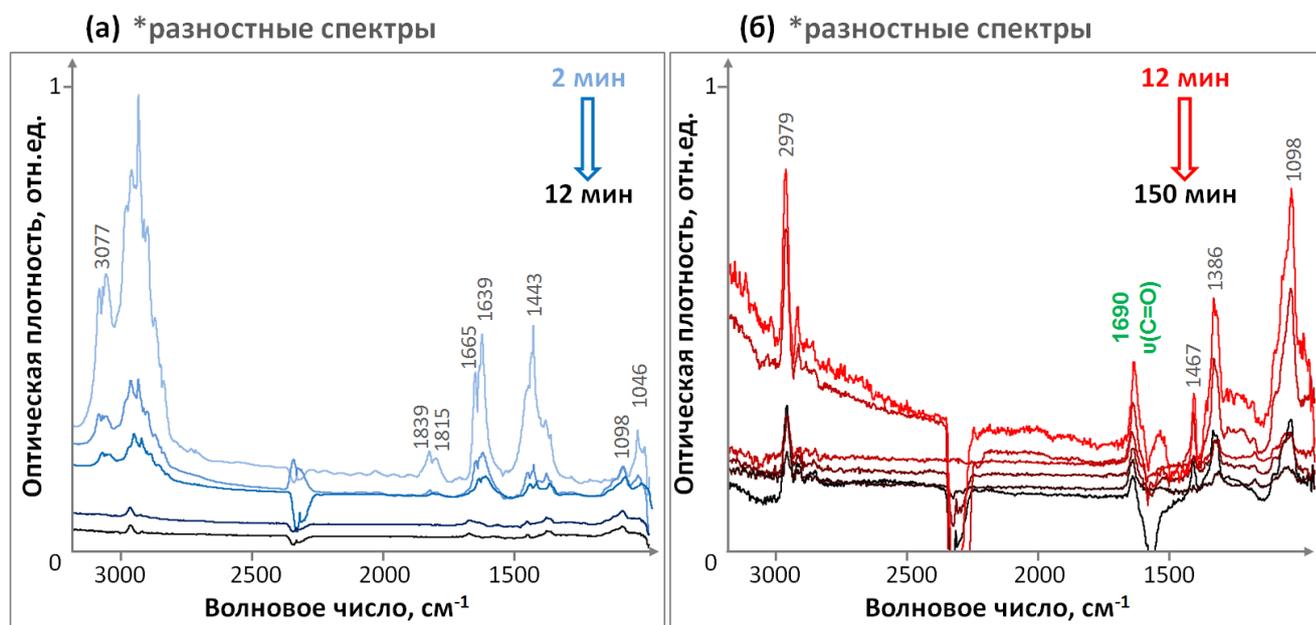


Рисунок 71. Разностные спектры ИК *in situ* на стадии а) адсорбции пропилена, б) образования активных центров и протекания реакции метатезиса пропилена. Условия те же, что представлены в подписи к рисунку 70

Таблица 14. Отнесение полос колебаний в спектрах ИК *in situ* адсорбированного и активированного на каталитических центрах пропилена

Волновое число, см^{-1}	Тип колебания	Продукты активации пропилена
2979	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, валентное асимметричное	Изопропоксид/Ацетон
1690	$\nu(\text{C}=\text{O})$, валентное	Ацетон
1467	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, деформационное асимметричное	Изопропоксид/Ацетон
1386	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, деформационное симметричное	Изопропоксид/Ацетон
1098	$\nu(\text{C}-\text{O})$, валентное	Изопропоксид

По значениям волновых чисел растущие полосы можно отнести к образованию поверхностных ацетоновых или изопропоксидных фрагментов. Данные структуры, как

известно из литературных источников [63], образуются только с участием БКЦ поверхности катализатора.

Как дополнительно показано нами ниже с помощью квантово-химических расчётов, возрастающие по интенсивности полосы (Рис. 71б) не связаны с молибден-алкилиденными активными центрами. Оптимизированная геометрия простейшего изолированного молибден-алкилиденного центра приведена на рисунке 72.

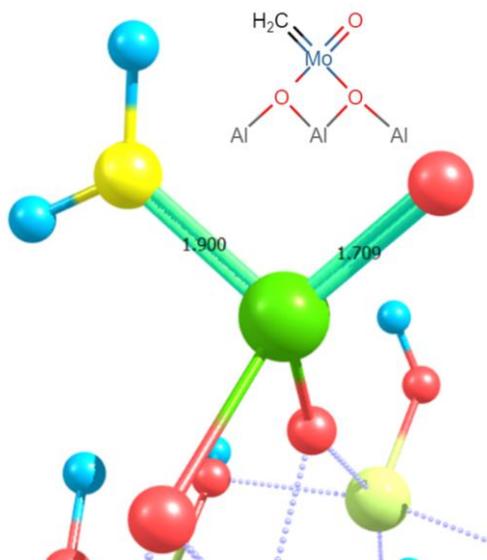


Рисунок 72. Молибден-алкилиденный центр. Межатомные расстояния указаны в Å

Результаты колебательного анализа следующие:

- Антисимметричное и симметричное валентные колебания $=\text{CH}_2$ при 3125 и 3001 cm^{-1} , соответственно;
- Ножничное колебание $\text{Mo}=\text{CH}_2$ при 1269 cm^{-1} ;
- Валентное колебание $\text{Mo}=\text{O}$ при 986 cm^{-1} ;
- Симметричное и антисимметричное валентные колебания $\text{Mo}-\text{O}(-\text{Al})$ при 773 и 714 cm^{-1} , соответственно;
- Валентное колебание $\text{Mo}=\text{C}$ при 762 cm^{-1} ;
- Веерное колебание $=\text{CH}_2$ при 696 cm^{-1} ;
- Маятниковое колебание $=\text{CH}_2$ при 578 cm^{-1} ;
- Крутильное колебание $=\text{CH}_2$ при 523 cm^{-1} ;
- Ножничное колебание центра MoO_3CH_2 при 350 cm^{-1} .

Найденные частоты колебаний алкилиденного центра довольно далеки от максимумов поглощения растущих в ходе реакции полос в спектре ИК *in situ* (Рис. 71б).

Это свидетельствует о том, что рассмотренный алкилиденный центр неустойчив и его присутствие на поверхности не фиксируется экспериментально. Таким образом, можно сделать предположение о том, что в ходе процесса действительно происходит образование ацетоновых или изопропоксидных фрагментов. Данные структуры, как показано в соответствующих пунктах обзора литературы, образуются только с участием БКЦ на поверхности катализатора.

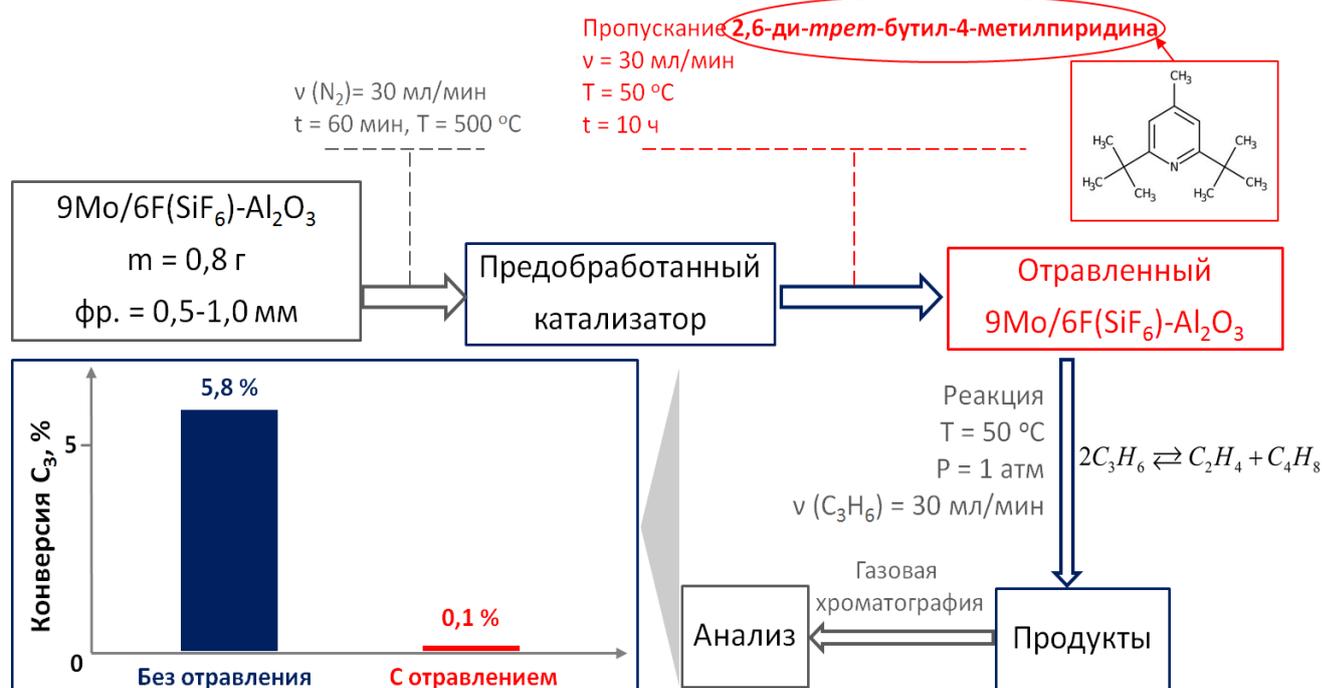


Рисунок 73. Схема эксперимента с селективным отравлением БКЦ поверхности катализатора

Роль кислотных центров Брэнстеда в образовании активных центров можно проверить непосредственно их селективным отравлением. Для избирательного отравления БКЦ катализатора был использован 2,6-ди-трет-бутил-4-метилпиридин, который из-за объёмных трет-бутильных заместителей не может взаимодействовать с льюисовскими кислотными центрами. В рамках стандартной методологии проведения каталитического эксперимента (Рис. 73) после стадии предобработки на образец 9Mo/6F(SiF₆)-Al₂O₃ в течение 10 ч в токе азота адсорбировали органическое основание. Физисорбированный избыток последнего был на следующем этапе удален, что было подтверждено последующим ИК-спектроскопическим анализом. Последующая каталитическая активность отравленного катализатора в метатезисе пропилена составила 0,1 % тогда как конверсия на неотравленном катализаторе составляла 5,8 % (Табл. 12).

Полученные закономерности позволяют однозначно утверждать, что активные в метатезисе центры формируются с участием БКЦ катализатора. Таким образом, результаты проведённого исследования не подтверждают широко представленные в литературе механизмы образования молибден-карбеновых центров с участием ЛКЦ. В то же время, полученные данные подтверждают недавно предложенный путь образования активных центров с участием брэнстедовских кислотных центров поверхности и образованием изопропоксидных фрагментов (Рис. 74).

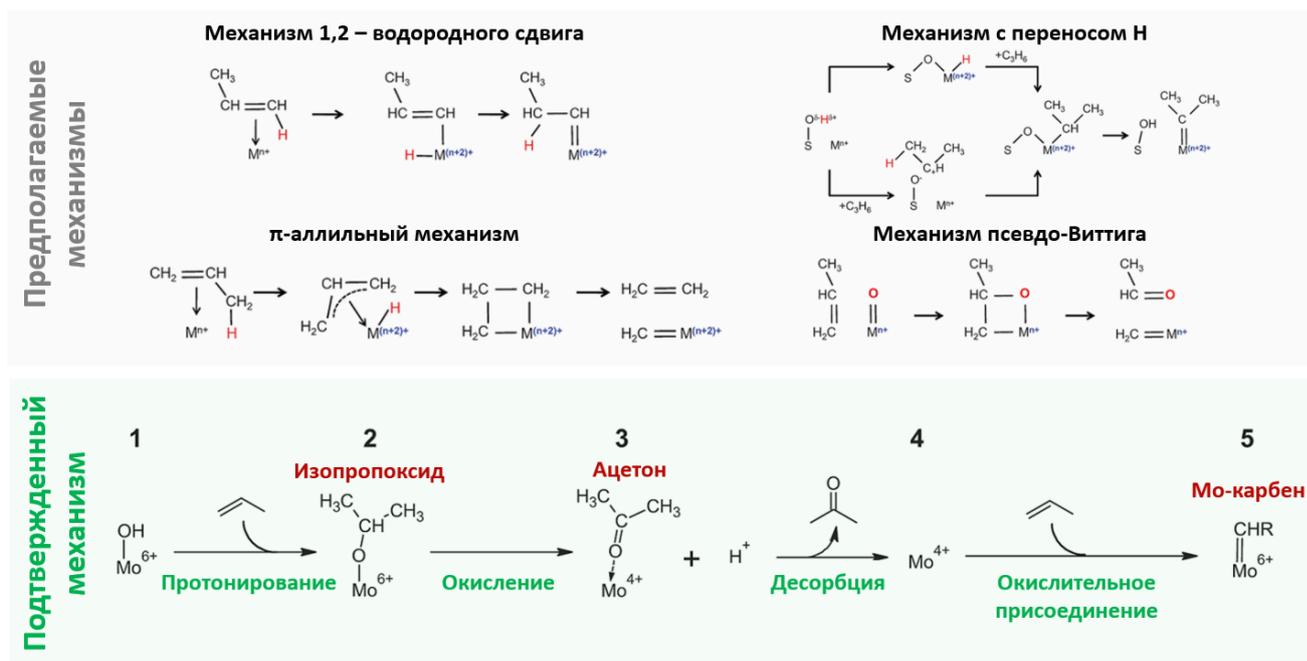


Рисунок 74. Предлагаемые в литературе механизмы образования активных в метатезисе низших олефинов молибден-карбеновых центров

3.2.4. Катализатор метатезиса на цеолитном носителе

В рамках данной работы нами также было исследовано влияние сильных кислотных центров на реакцию метатезиса в каталитической системе оксида молибдена, нанесённого на цеолит структурного типа MFI. Концентрацию КЦ в этом случае варьировали, изменяя состав носителя (Si/Al). В рамках работы были синтезированы иерархические структуры MFI, т.н. self-pillared pentasil (SPP). Иерархическая структура была выбрана с целью минимизации возможных диффузионных ограничений для более тяжёлых молекул, которые могут образовываться в ходе побочных реакций при метатезисе пропилена. Важно отметить, что количество наносимого молибдена отличалось от серии образцов, нанесённых на оксид алюминия. Причина этого заключается в том, что при увеличении

доли молибдена на цеолитных носителях он перестаёт с ними взаимодействовать и образует кристаллическую фазу MoO_3 , которая не проявляет каталитической активности в метатезисе. Структура полученных носителей была подтверждена с помощью метода РФА, текстура – с помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Концентрация сильных КЦ была определена с помощью метода ТПД аммиака. Характеристики синтезированных образцов приведены в таблице 15.

Таблица 15. Физико-химические свойства синтезированных образцов на основе SPP

Образец	Si/Al*	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	Размер частиц, мкм	Содержание MoO_3^* , мас. %	Конц. сильных КЦ**, ммоль/г
5Mo/SPP(40)	38	487	0,045	< 0,1	4,3	0,60
5Mo/SPP(140)	134	455	0,089	< 0,1	4,5	0,07
5Mo/SPP(∞)	∞	462	0,090	< 0,1	4,4	0,01

* по данным РФЛА; ** по данным ТПД NH_3

Каталитическая активность синтезированных материалов была изучена в процессе метатезиса пропилена в следующих условиях: m катализатора = 0,8 г (фракция 0,5-1,0 мм), объёмная скорость подачи C_3H_6 = 10 мл/мин, T = 50 °С, давление атмосферное. Предобработка катализатора проводилась в токе N_2 с объёмной скоростью подачи 30 мл/мин при температуре 500 °С в течение 1 ч. Как видно из полученных данных (Рис. 75), конверсия пропилена возрастает симбатно с увеличением доли сильных кислотных центров (Табл. 15).

Результаты проведённых экспериментов по диспропорционированию пропилена указывают на возможность использования разработанного подхода для увеличения активности цеолитных катализаторов в реакциях метатезиса низших олефинов.

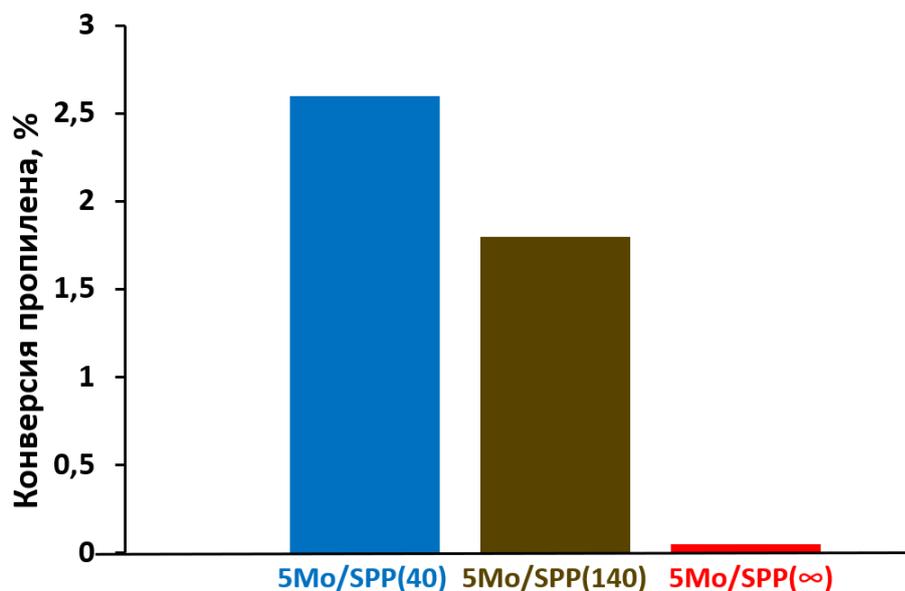


Рисунок 75. Конверсия пропилена для серии образцов 5Mo/SPP

3.2.5. Перспективы применения разработанных катализаторов в промышленности

В ходе данной работы были проведены эксперименты по метатезису пропилена на серии образцов, модифицированных фтором $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$, для сравнения с известными каталитическими системами. Было показано (Рис. 76), что при фторировании носителя активной молибденсодержащей фазы удаётся достичь значений конверсий, предельно близких к термодинамическим, при заметно более мягких условиях, чем в промышленном процессе на вольфрамсодержащих катализаторах ($T = 260\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30\text{-}35\text{ атм}$).

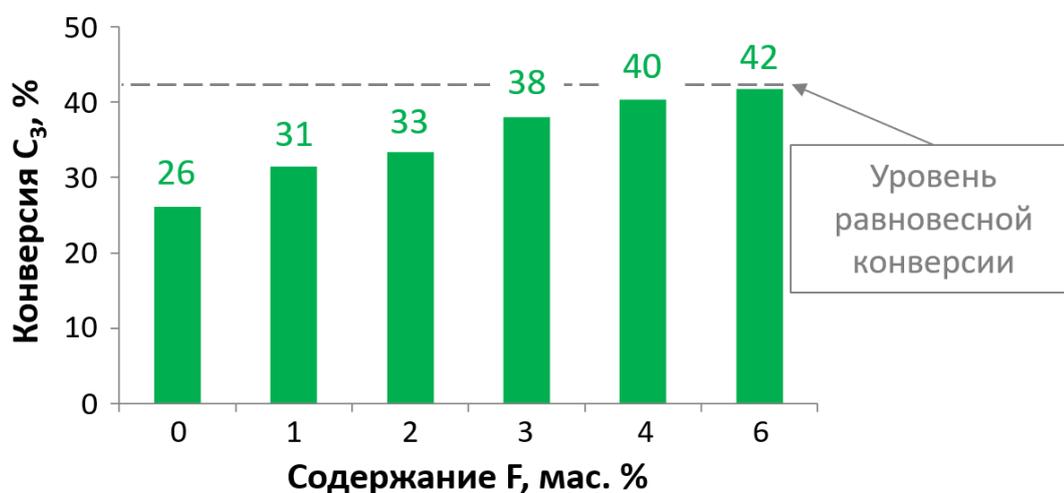


Рисунок 76. Конверсия пропилена для серии образцов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях

$T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 9\text{ атм}$, $\text{WHSV} = 1,1\text{ г/г}$

Данные получены при стандартной предобработке катализатора в токе N_2 с объемной скоростью подачи 30 мл/мин при температуре 500 °С в течение 1 ч. Мольные селективности по целевым продуктам ($C_{2=}$ + $\Sigma C_{4=}$) представлены в таблице 16.

Таблица 16. Показатели мольных селективностей по целевым продуктам метатезиса ($C_{2=}$ + $\Sigma C_{4=}$) при регистрации спустя 2 ч от начала протекания реакции для серии образцов, представленных на рисунке 76

Образец	Мольная селективность ($C_{2=}$ + $\Sigma C_{4=}$), %
9Mo/Al ₂ O ₃	92
9Mo/1F-Al ₂ O ₃	91
9Mo/2F-Al ₂ O ₃	90
9Mo/3F-Al ₂ O ₃	90
9Mo/4F-Al ₂ O ₃	89
9Mo/6F-Al ₂ O ₃	90

Как можно видеть, конверсия на образце 9Mo/6F-Al₂O₃ увеличилась в 1,6 раза по сравнению с непромотированным катализатором при сохранении селективности по целевым продуктам на уровне 90 мол. %. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования разработанных катализаторов в промышленности.

4. Заключение

В качестве **основных результатов и выводов** по результатам данного исследования можно выделить следующие:

- 1) Обработка поверхности оксида алюминия гидрофторидом аммония приводит к преимущественному замещению терминальных гидроксильных групп на фтор, причём сила льюисовских кислотных центров и гидроксильных групп носителя возрастает.
- 2) Показано, что модификация кислотных свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработкой NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_3BO_3 приводит к значительному увеличению каталитической активности систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метатезисе пропилена.
- 3) Впервые установлено, что увеличение конверсии в реакции метатезиса пропилена коррелирует с ростом концентрации сильных кислотных центров Брэнстеда на поверхности катализаторов.
- 4) Селективным отравлением кислотных центров Брэнстеда впервые доказано, что формирование активных центров на поверхности катализатора происходит при взаимодействии пропилена с брэнстедовскими, но не льюисовскими кислотными центрами.
- 5) Разработан высокоселективный промотированный катализатор метатезиса олефинов, конверсия пропилена на котором в 1,6 раза выше по сравнению с классическими, немодифицированными системами $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Рекомендации

Полученные в рамках данного исследования результаты показали, что модифицирование кислотных свойств носителя является действенным способом повышения активности катализаторов метатезиса низших олефинов на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Как было показано, осуществлять модифицирование носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно фтор- и борсодержащими промоторами. Кроме того, было обнаружено, что предложенные промоторы позволяют улучшить каталитическую активность молибденоксидных систем, нанесённых на цеолитный носитель. Это позволяет рекомендовать разработанный подход для создания нового поколения промышленных катализаторов метатезиса лёгких алкенов.

Перспективы дальнейшей разработки

В рамках выполнения данного исследования было определено несколько перспективных направлений дальнейшего развития тематики. Во-первых, видится необходимым проверка выводов данной работы для каталитических систем на основе WO_3 . Во-вторых, необходимым к проработке кажется направление, связанное с увеличением времени стабильной работы промотированных Мо-оксидных систем в процессе метатезиса низших олефинов. В-третьих, перспективным и важным для фундаментального понимания является определение локализации и структуры сильных брэнстедовских кислотных центров, которые, как показано в работе, имеют решающее значения для проведения процесса метатезиса лёгких алкенов.

5. Список сокращений и условных обозначений

БКЦ – Брэнстедовские кислотные центры;

ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры;

КЦ – Кислотные центры;

ТПД NH₃ – Температурно-программированная десорбция аммиака;

Py – пиридин;

ДТВРy – 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин;

ИКС; ИК-спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия;

КР; КР-спектроскопия – Спектроскопия комбинационного рассеяния;

ТЭОС – Тетраэтоксисилан;

ТПАОН – Тетрапропиламмония гидроксид;

ТБАОН – Тетрабутиламмония гидроксид;

РФА – Рентгенофазовый анализ;

ЯМР ВМУ – Спектроскопия ядерного магнитного резонанса при вращении образца под магическим углом;

БЭТ – Метод Брунауэра, Эммета, Теллера;

ВЈН – Метод Барретта, Джойнера, Халенды;

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия;

РФЛА – Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ;

ГХ – Газовая хроматография;

WHSV – Массовая скорость подачи сырья;

РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

6. Список литературы

1. Grubbs R. H. Handbook of Metathesis / R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O'Leary, E. Khosravi. – V. 1-3. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2015. – 1569 p.
2. Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2005: [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/press-release/> (дата обращения 10.09.2023). – Текст : электронный.
3. Herndon J. W. Metathesis Reactions / J. W. Herndon // Comprehensive Organometallic Chemistry III. – V. 1-12. Amsterdam: Elsevier Science, – 2007. – P. 167-195.
4. Calderon N. Olefin metathesis. A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons / N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott // Tetrahedron Letters. – 1967. – V. 8, № 4. – P. 3327-3329.
5. Banks R. L. Olefin disproportionation. A New Catalytic Process / R. L. Banks, G. C. Bailey // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1964. – V. 3, № 3. – P. 170-173.
6. Eleuterio H. S. Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared / H. S. Eleuterio // Journal of Molecular Catalysis. – 1991. – V. 65, № 1-2. – P. 55-61.
7. Copéret C. Olefin metathesis: what have we learned about homogeneous and heterogeneous catalysts from surface organometallic chemistry? / C. Copéret, Z. J. Berkson, K. W. Chan, J. J. Silva, C. P. Gordon, M. Pucino, P. A. Zhizhko // Chemical Science. – 2021. – V. 12, № 9. – P. 3092-3115.
8. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. М.: Наука, – 2002. – 696 с.
9. Mol J. C. Industrial applications of olefin metathesis / J. C. Mol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – V. 213, № 1. – P. 39-45.
10. Olefins Conversion (OCT). Lummus Technology. – URL: <https://www.lummustechnology.com/Process-Technologies/Petrochemicals/Ethylene-Production/Complementary-Technologies-Ethylene-Production/Olefins-Conversion-OCT> (дата обращения: 10.09.2023). – Текст : электронный.

11. Lavrenov A. V. Propylene production technology: Today and tomorrow / A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii, E. N. Bogdanets // *Catalysis in Industry*. – 2015. – V. 7, № 3. – P. 175-187.
12. Mol J. C. Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts / J.C. Mol // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 51, № 2. – P. 289-299.
13. Патент 7868216 B2 США. Production of propylene employing dimerising ethylene to 1-butene, hydroisomerization to 2-butene and metathesis by ethylene / J.-A. Chodorge, C. Dupraz. 23.12.2005.
14. Ivin K. J. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. / K. J. Ivin, J. C. Mol – London: Academic Press, – 1997. – 496 p.
15. Banks R. L. Specialty chemicals via olefin metathesis / R. L. Banks, D. S. Banaslak, P. S. Hudson, J. R. Norell // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1982. – V. 15, № 1-2. – P. 21-33.
16. Lefebvre F. Applications of the Olefin Metathesis Reaction to Industrial Processes / F. Lefebvre // *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry*. – 2002. – P. 247-261.
17. Burnett R. L. Mechanism and poisoning of the molecular redistribution reaction of alkanes with a dual-functional catalyst system / R. L. Burnett, T. R. Hughes // *Journal of Catalysis*. – 1973. – V. 31, № 1. – P. 55-64.
18. Chaumont P. Olefin disproportionation technology (feast) - a challenge for process development / P. Chaumont, C. S. John // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1988. – V. 46, № 1-3. – P. 317-328.
19. Kapteijn F. Thermodynamics of the metathesis of propene into ethene and 2-butene / F. Kapteijn, E. Homburg, J. C. Mol // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1983. – V. 15, № 2. – P. 147-152.
20. Rossini F. D. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds / F. D. Rossini. – American Petroleum Institute – Washington D.C.: US Government Printing Office. – 1953. – 1059 p.
21. Chao J. Ideal gas thermodynamic properties of ethylene and propylene / J. Chao, B. J. Zwolinski // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2009. – V. 4, № 1. –

P. 251-262.

22. Hérisson P. J.-L. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques / P. J.-L. Hérisson, Y. Chauvin // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1971. – V. 141, № 1. – P. 161-176.

23. Casey C. P. Reactions of (Diphenylcarbene)Pentacarbonyltungsten(0) with Alkenes. Role of Metal-Carbene Complexes in Cyclopropanation and Olefin Metathesis Reactions / C. P. Casey, T. J. Burkhardt // *Journal of the American Chemical Society.* – 1974. – V. 96, № 25. – P. 7808-7809.

24. Grubbs R. H. Consideration of the Mechanism of the Metal Catalyzed Olefin Metathesis Reaction / R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk // *Journal of the American Chemical Society.* – 1976. – V. 98, № 12. – P. 3478-3483.

25. Tebbe F. N. Olefin Homologation with Titanium Methylene Compounds / F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy // *Journal of the American Chemical Society.* – 1978. – V. 100, № 11. – P. 3611-3613.

26. Fendrick C. M. Actinacyclobutanes. Implementation of Thermochemically Based Strategies for the Ring-Opening Stoichiometric C-H Functionalization of Saturated and Olefinic Hydrocarbons / C. M. Fendrick, T. J. Marks // *Journal of the American Chemical Society.* – 1986. – V. 108. – № 3. – P. 425-437.

27. Chauvin Y. Chemical counting and characterization of the active sites in the rhenium oxide/alumina metathesis catalyst / Y. Chauvin, D. Commereuc // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1992. – № 6. – P. 462-464.

28. Tian H. Molecular structural determination of molybdena in different environments: Aqueous solutions, bulk mixed oxides, and supported MoO₃ catalysts / H. Tian, C. A. Roberts, I. E. Wachs // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. – V. 114, № 33. – P. 14110-14120.

29. Lwin S. Olefin metathesis by supported metal oxide catalysts / S. Lwin, I. E. Wachs // *ACS Catalysis.* – 2014. – V. 4., № 8. – P. 2505-2520.

30. Debecker D. P. Design of SiO₂-Al₂O₃-MoO₃ metathesis catalysts by nonhydrolytic Sol-Gel / D. P. Debecker, K. Bouchmella, C. Poleunis, P. Eloy, P. Bertrand, E. M. Gaigneaux, P. H. Mutin // *Chemistry of Materials.* – 2009. – V. 21, № 13. – P. 2817-2824.

31. Debecker D. P. Flame-made $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts with highly dispersed and highly active molybdate species / D. P. Debecker, B. Schimmoeller, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Bertrand, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 277, № 2. – P. 154-163.
32. Debecker D. P. Thermal spreading as an alternative for the wet impregnation method: Advantages and downsides in the preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts / D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, P. Eloy, A. Leonard, B.-L. Su., E. M. Gaigneaux // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 43. – P. 18664-18673.
33. Banares M. A. Molybdena on Silica Catalysts: Role of Preparation Methods on the Structure-Selectivity Properties for the Oxidation of Methanol / M. A. Banares, H. C. Hu, I. E. Wachs // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 150, № 2. – P. 407-420.
34. Radhakrishnan R. Variability in the Structure of Supported MoO_3 Catalysts: Studies Using Raman and X-ray Absorption Spectroscopy with *ab initio* Calculations / R. Radhakrishnan, C. Reed, S. T. Oyama, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, K. Asakura // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 36. – P. 8519-8530.
35. Hu H. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES / H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare // *Journal of Physical Chemistry*. – 2002. – V. 99, № 27. – P. 10897-10910.
36. Chen K. Structure and properties of oxidative dehydrogenation catalysts based on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ / K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 198, № 2. – P. 232-242.
37. Chakrabarti A. Molecular Structure-Reactivity Relationships for Olefin Metathesis by Al_2O_3 -Supported Surface MoO_x Sites / A. Chakrabarti, I. E. Wachs. // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8, № 2. – P. 949-959.
38. Handzlik J. Structure of dimeric molybdenum(VI) oxide species on γ -alumina: A periodic density functional theory study / J. Handzlik, P. Sautet. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, № 45. – P. 19406-19414.
39. Handzlik J. Properties and metathesis activity of monomeric and dimeric Mo centres variously located on γ -alumina – A DFT study / J. Handzlik // *Surface Science*. – 2007. – V. 601, № 9. – P. 2054-2065.

40. Handzlik J. Structure of Isolated Molybdenum(VI) Oxide Species on γ -Alumina: A Periodic Density Functional Theory Study / J. Handzlik, P. Sautet. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 37. – P. 14456-14463.
41. Handzlik J. Properties and metathesis activity of molybdena-alumina, molybdena-silica-alumina and molybdena-silica catalysts-a comparative study / J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Stoch, M. Mikolajczyk, P. Michorczyk // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 312, № 1-2. – P. 213-219.
42. Olsthoorn A. A. An *in situ* infrared spectroscopic study of the activity of γ -alumina supported $\text{Mo}(\text{CO})_6$ for metathesis and ethene polymerization / A. A. Olsthoorn, J. A. Moulijn // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1980. – V. 8, № 1-3. – P. 147-160.
43. Digne M. Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study / M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhaat // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 211, № 1. – P. 1-5.
44. Digne M. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces / M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhaat // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 226, № 1. – P. 54-68.
45. Grünert W. Reduction and metathesis activity of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts II. The activation of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts / W. Grünert, A. Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E. S. Shpiro, K. M. Minachev // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V. 135, № 1. – P. 287-299.
46. Grünert W. 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 / W. Grünert, A. Y. Stakheev, W. Mörke, R. Feldhaus, K. Anders, E. S. Shpiro, K. M. Minachev // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V. 135, № 1. – P. 269-286.
47. Zhang B. The effects of Mo oxidation states on olefin metathesis / B. Zhang, N. Liu, Q. Lin, D. Jin // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1991. – V. 65, № 1-2. – P. 15-28.
48. Kazansky V. B. Designing of New Catalysts for Olefin Metathesis on the Base of Photoreduced Silica-Molybdena / V. B. Kazansky, B. N. Shelimov, K. A. Vikulov // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1993. – V. 75. – P. 515-527.
49. Debecker D. P. A non-hydrolytic sol-gel route to highly active $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts / D. P. Debecker, K. Bouchmella, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux, P. H. Mutin // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – V. 2., № 6. –

P. 1157-1164.

50. Brenner A. The activity for the metathesis of propylene of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ / A. Brenner, R. L. Burwell // *Journal of Catalysis*. – 1978. – V. 52, № 3. – P. 364-374.

51. Handzlik J. Dynamic Chemical Counting of Active Centers of Molybdena–Alumina Metathesis Catalysts / J. Handzlik, J. Ogonowski // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 88, № 3. – P. 119-122.

52. Hardee J. R. Propene metathesis over $\text{CoMoAl}_2\text{O}_3$: Poisoning by NO to determine active site concentration / J. R. Hardee, J. W. Hightower // *Journal of Catalysis*. – 1983. – V. 83, № 1. – P. 182-191.

53. Ding K. Highly Efficient Activation, Regeneration, and Active Site Identification of Oxide-Based Olefin Metathesis Catalysts / K. Ding, A. Gulec, A. M. Johnson, T. L. Drake, W. Wu, Y. Lin, E. Weitz, L. D. Marks, P. C. Stair // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – P. 5740-5746.

54. Michorczyk P. Simple and Efficient Way of Molybdenum Oxide-Based Catalyst Activation for Olefins Metathesis by Methane Pretreatment / P. Michorczyk, A. Węgrzyniak, A. Węgrzynowicz, J. Handzlik // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9, № 12. – P. 11461-11467.

55. Kazuta M. Synthesis of active sites for alkene metathesis reaction on molybdenum and tungsten oxide films / M. Kazuta, K. I. Tanaka // *Journal of Catalysis*. – 1990. – V. 123, № 1. – P. 164-172.

56. Iwasawa Y. Mechanism for initial carbene formation in olefin metathesis over fixed Mo catalysts / Y. Iwasawa, H. Hamamura // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1983. – № 3. – P. 130-132.

57. Iwasawa Y. Olefin metathesis over Al_2O_3 or SiO_2 -attached molybdenum catalysts: active structures and mechanism for initial carbene formation / Y. Iwasawa, H. Kubo, H. Hamamura // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1985. – V. 28, № 1-3. – P. 191-208.

58. Grubbs R. H. Mechanism of olefin metathesis over a supported molybdenum catalyst / R. H. Grubbs, S. J. Swetnick // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1980. – V. 8, № 1-3. – P. 25-36.

59. McCoy J. R. Olefin metathesis over a $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalyst: Mechanism for initial metallacarbene formation / J. R. McCoy, M. F. Farona // *Journal of Molecular Catalysis*. –

1991. – V. 66, № 1. – P. 51-58.

60. Laverty D. T. Possible role of hydrido-metal complexes in metathesis, isomerization, dimerization, and polymerization of alkenes / D. T. Laverty, J. J. Rooney, A. Stewart // *Journal of Catalysis*. – 1976. – V. 45, № 1. – P. 110-113.

61. Salameh A. Rhenium(VII) Oxide/Aluminum Oxide: More Experimental Evidence for an Oxametallacyclobutane Intermediate and a Pseudo-Wittig Initiation Step in Olefin Metathesis / A. Salameh, C. Copéret, J. M. Basset, V. P. W. Böhm, M. Röper // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2007. – V. 349, № 1-2. – P. 238-242.

62. Rappé A. K. Olefin Metathesis. A Mechanistic Study of High-Valent Group 6 Catalysts / A. K. Rappé, W. A. Goddard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – V. 104, № 2. – P. 448-456.

63. Amakawa K. *In Situ* Generation of Active Sites in Olefin Metathesis / K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Muller, R. Schlogl, A. Trunschke // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, № 28. – P. 11462-11473.

64. Basrur A. G. Propene metathesis over silica-supported tungsten oxide catalyst – Catalyst induction mechanism / A. G. Basrur, S. R. Patwardhan, S. N. Was // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 127, № 1. – P. 86-95.

65. Handzlik J. Metathesis activity and properties of Mo-alkylidene sites differently located on silica. A density functional theory study / J. Handzlik // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109, № 44. – P. 20794-20804.

66. Ghashghaee M. Initiation of heterogeneous Schrock-type Mo and W oxide metathesis catalysts: A quantum thermochemical study / M. Ghashghaee, M. Ghambarian // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 155. – P. 197-208.

67. Handzlik J. Computational insights into active site formation during alkene metathesis over a MoO_x/SiO₂ catalyst: The role of surface silanols / J. Handzlik, K. Kurlito, M. Gierada // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11, № 21. – P. 13575-13590.

68. Guan J. The formation mechanism of Mo-methylidene species over Mo/HBeta catalysts for heterogeneous olefin metathesis: A density functional theory study / J. Guan, G. Yang, D. Zhou, W. Zhang, X. Liu, X. Han, X. Bao // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 300, № 1-2. – P. 41-47.

69. Chakrabarti A. Activation Mechanism and Surface Intermediates during Olefin Metathesis by Supported $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts / A. Chakrabarti, I. E. Wachs // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – № 19. – P. 12367-12375.
70. Levin I. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences / I. Levin, D. Brandon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81, № 8. – P. 1995-2012.
71. Егоров М. М. О природе поверхности каталитически активной окиси алюминия / М. М. Егоров // *Доклады Академии наук СССР*. – 1961. – Т. 140., № 2. – С 401-404.
72. Peri J. B. A model for the surface of γ -alumina / J. B. Peri // *Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – V. 69, № 1. – P. 220-230.
73. Tsyganenko A. A. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides / A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov // *Journal of Molecular Structure*. – 1973. – V. 19, № 2. – P. 579-589.
74. Zamora M. A study of surface hydroxyl groups on γ -alumina / M. Zamora, A. Córdoba // *Journal of Physical Chemistry*. – 1978. – V. 82, № 5. – P. 584-588.
75. Knözinger H. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites / H. Knözinger, P. Ratnasamy // *Catalysis Reviews*. – 1978. – V. 17, № 1. – P. 31-70.
76. Tsyganenko A. A. Structure of alumina surfaces / A. A. Tsyganenko, P. P. Mardilovich // *Faraday Transactions*. – 1996. – № 23. – P. 4843-4852.
77. Liu X. DRFT-IR studies of the surface of γ -Alumina / X. Liu, R. E. Truitt // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 119, № 41. – P. 9856-9860.
78. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review / G. Busca // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 226. – P. 2-13.
79. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. М.: Типография Паладин, ООО "Принта". – 2010. – 288 с.
80. Zhou R. S. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas / R. S Zhou, R. L. Snyder // *Acta Crystallographica Section B*. – 1991. – V. 47., № 5. – P. 617-630.

81. Kim H. J. ^{27}Al triple-quantum magic-angle spinning nuclear magnetic resonance characterization of nanostructured alumina materials / H. J. Kim, H. C. Lee, J. S. Lee // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, № 4. – P. 1579-1583.
82. Kwak J. H. Role of pentacoordinated Al^{3+} ions in the high temperature phase transformation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / J. H. Kwak, J. Hu, A. Lukaski, D.H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112, № 25. – P. 9486-9492.
83. Paglia G. Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina / G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A. Hunter, J. V. Hanna // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, № 2. – P. 220-236.
84. Paglia. G. Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model / G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, J. D. Gale // Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – V. 71, № 22. – P. 224115.
85. Krokidis X. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina / X. Krokidis, P. Raybaud, A. E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105, № 22. – P. 5121-5130.
86. Ferreira A. R. Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations / A. R. Ferreira, M. J. F. Martins, E. Konstantinova, R. B. Capaz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitão // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184, № 5. – P. 1105-1111.
87. Ferreira A. R. *Ab initio* ^{27}Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al_2O_3 phases and their precursors / A. R. Ferreira, E. Küçükbenli, A. A. Leitão, S. de Gironcoli // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – V. 84, № 23. – P. 235119.
88. Zhang W. A High-Resolution MAS NMR Study of the Structure of Fluorinated $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hydrotreating Catalysts / W. Zhang, M. Sun, R. Prins // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107, № 40. – P. 10977-10982.
89. Busca G. Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders / G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R. J. Willey // Langmuir. – 1993. – V. 9, № 6. – P. 1492-1499.

90. Fripiat J. J. Simulation of the infrared spectra of transition aluminas from direct measurement of Al coordination and molecular dynamics / J. J. Fripiat, L. J. Alvarez, J. S. Sánchez, E. M. Morales, J. M. Saniger, N. A. Sanchez // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 215, № 1-2. – P. 91-100.
91. Belskaya O. B. FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing the Surface Properties of Supported Pt (Pd) Catalysts / O. B. Belskaya, I. G. Danilova, M. O. Kazakov, R. M. Mironenko, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. Online: InTech. – 2012. – 526 p.
92. Debecker D. P. Preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Metathesis Catalysts Via Wet Impregnation With Different Mo Precursors / D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2011. – V. 340, № 1-2. – P. 65-76.
93. Hahn T. The Enhancing Effect of Brønsted Acidity of Supported MoO_x Species on their Activity and Selectivity in Ethylene/trans-2-Butene Metathesis / T. Hahn, U. Bentrup, M. Armbrüster, E. V. Kondratenko, D. Linke // *ChemCatChem*. – 2014. – V. 6, № 6. – P. 1664-1672.
94. Быков В. И. Кинетика метатезиса α -олефинов на гетерогенной каталитической системе $(\text{MoOCl}_4/\text{SiO}_2)\text{-SnMe}_4$ / В. И. Быков, Б. А. Беляев, Т. А. Бутенко, Е. Ш. Финкельштейн // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53, № 3. – С. 368-371.
95. Otroshchenko T. Room-Temperature Metathesis of Ethylene with 2-Butene to Propene Over MoO_x -Based Catalysts: Mixed Oxides as Perspective Support Materials / T. Otroshchenko, Q. Zhang, E. V. Kondratenko // *Catalysis Letters*. – 2021. – V. 1. – P. 1-9.
96. Zhang Q. Effect of AlSiO_x support modification by alkali or alkaline earth metals on propene formation in the metathesis of C_2H_4 and 2- C_4H_8 over MoO_x -based catalysts / Q. Zhang, J. Rabeah, T. H. Vuong, T. Otroshchenko, E.V. Kondratenko // *Catalysis Science & Technology*. – 2023. – V. 13, № 3. – P. 767-773.
97. Otroshchenko T. Enhancing Propene Formation in the Metathesis of Ethylene with 2-Butene at Close to Room Temperature over $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ through Support Promotion with P, Cl, or S / T. Otroshchenko, Q. Zhang, E. V. Kondratenko // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11, № 22. – P. 14159-14167.

98. Zhang Q. Fundamentals and application potential of the synergy effect between ZnO and Mo/SiO₂ for propene production in the metathesis of ethylene and trans-2-butene / Q. Zhang, T. Otroshchenko, E. V. Kondratenko // *Catalysis Science & Technology*. – 2022. – V. 12, № 16. – P. 5210-5216.
99. Zhang B. Molecular Design of Supported MoO_x Catalysts with Surface TaO_x Promotion for Olefin Metathesis / B. Zhang, S. Xiang, A. I. Frenkel, I. E. Wachs // *ACS Catalysis*. – 2022. – V. 12, № 5. – P. 3226-3237.
100. Corma A. The nature of acid sites on fluorinated γ -Al₂O₃ / A. Corma, V. Fornés, E. Ortega // *Journal of Catalysis*. – 1985. – V. 92, № 2. – P. 284-290.
101. Corma A. Characterization of acid surfaces by adsorption of 2,6-dimethylpyridine / A. Corma, C. Rodellas, V. Fornes // *Journal of Catalysis*. – 1984. – V. 88, № 2. – P. 374-381.
102. Kerkhof F. P. J. M. Structure and activity of fluorinated alumina. 2. Nature of the active site for 2-methylpropene oligomerization / F. P. J. M. Kerkhof, J. C. Oudejans, J. A. Moulijn, E. R. A. Matulewicz // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1980. – V. 77, № 1. – P. 120-130.
103. Holm V. C. F. Catalytic properties of fluorine promoted alumina / V. C. F. Holm, A. Clark // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1963. – V. 2, № 1. – P. 38-39.
104. Bai P. Modulation of surface chemistry by boron modification to achieve a superior VO_x/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation / P. Bai, M. Yang, X. Chen, Y. Liu, W. Yang, L. Zhao, P. Wu, C. Wang, S. Mintova, Z. Yan // *Catalysis Today*. – 2022. – V. 402. – P. 248-258.
105. Xu J. Effect of boron on the stability of Ni catalysts during steam methane reforming / J. Xu, L. Chen, K. F. Tan, A. Borgna, M. Saeys // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 261, № 2. – P. 158-165.
106. Ni J. Carbon deposition on borated alumina supported nano-sized Ni catalysts for dry reforming of CH₄ / J. Ni, L. Chen, J. Lin, S. Kawi // *Nano Energy*. – 2012. – V. 1, № 5. – P. 674-686.
107. Carvalho D. F. Hydrogenation of CO₂ to Methanol and Dimethyl Ether over a Bifunctional Cu·ZnO Catalyst Impregnated on Modified γ -Alumina / D. F. Carvalho, G. C.

Almeida, R. S. Monteiro, C. J. A. Mota // *Energy and Fuels*. – 2020. – V. 34, № 6. – P. 7269-7274.

108. Szostak R. Chapter 5 – Modified Zeolites / R. Szostak // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – V. 58. – P. 153-199.

109. Consoli D. F. Influence of Framework Heteroatoms on Olefin Metathesis Activity Using MoO₃-MFI Catalysts / D. F. Consoli, S. Zhang, S. Shaikh, Y. Román-Leshkov // *Organic Process Research and Development*. – 2018. – V. 22, № 12. – P. 1683-1686.

110. Li T. Properties Modification of Nanosized Hollow Zeolite Crystals by Desilication / T. Li, Z. Ma, F. Krumeich, A. J. Knorpp, A. B. Pinar, J. A. van Bokhoven // *ChemNanoMat*. – 2018. – V. 4, № 9. – P. 992-999.

111. Li X. Olefin metathesis over heterogeneous catalysts: Interfacial interaction between Mo species and a H β -Al₂O₃ composite support / X. Li, W. Zhang, S. Liu, L. Xu, X. Han, X. Bao // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 15. – P. 5955-5960.

112. Chang C. D. Studies on the mechanism of ZSM-5 formation / C. D. Chang, A. T. Bell // *Catalysis Letters*. – 1991. – V. 8, № 5-6. – P. 305-316.

113. Cundy C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time / C. S. Cundy, P. A. Cox // *Chemical Reviews*. – 2003. – V. 103, № 3. – P. 663-701.

114. Pan M. Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes / M. Pan, Y. S. Lin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – V. 43, № 3. – P. 319-327.

115. Roth W. J. Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives / W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114, № 9. – P. 4807-4837.

116. Yang H. Facilely fabricating highly dispersed Ni-based catalysts supported on mesoporous MFI nanosponge for CO₂ methanation / H. Yang, L. Xu, M. Chen, C. Lv, Y. Cui, X. Wen, C. Wu, B. Yang, Z. Miao, X. Hu, Q. Shou // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V. 302. – P. 110250.

117. Zhang X. Synthesis of self-pillared zeolite nanosheets by repetitive branching / X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. al Wahedl, A. Bhan, S. al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis // *Science*. – 2012. – V. 336, № 6089. – P. 1684-1687.

118. Tamura M. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides / M. Tamura, K.I. Shimizu, A. Satsuma // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 433–434. – P. 135-145.
119. Corma A. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites / A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti // *Journal of Catalysis*. – 1998. V. 179, № 2. – P. 451-458.
120. Karge H. G. In-situ IR investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysts / H. G. Karge, E. P. Boldingh // *Catalysis Today*. – 1988. – V. 3, № 1. – P. 53-63.
121. Perdew J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45, № 23. – P. 13244.
122. Pritchard B. P. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community / B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T.D. Gibson, T. L. Windus // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2019. – V. 59, № 11. – P. 4814-4820.
123. Handzlik J. DFT study of molybdena-silica system – A selection of density functionals based on their performance in thermochemistry of molybdenum compounds / J. Handzlik // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – V. 469, № 1-3. – P. 140-144.
124. Hay P. J. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals / P. J. Hay, W. R. Wadt // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 82, № 1. – P. 299-310.
125. Farkas Ö. Methods for optimizing large molecules. Part III. An improved algorithm for geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace (GDIIS) / Ö. Farkas, H. B. Schlegel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – V. 4, № 1. – P. 11-15.
126. Nikiforov A. I. Promoting effect of MoO₃/Al₂O₃ catalysts fluorination on their reactivity in propylene metathesis / A. I. Nikiforov, A. G. Popov, E. A. Chesnokov, I. I. Ivanova // *Journal of Catalysis*. – 2022. – V. 415. – P. 58-62.
127. Nikiforov A. I. Effect of Support Treatment with Modifiers, (NH₄)₂SiF₆ and H₃BO₃, on the Catalytic Properties of Mo/Al₂O₃ in Propylene Metathesis / A. I. Nikiforov, E. A. Chesnokov, A. G. Popov, I. A. Nikiforov, I. I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – V. 63, № 2. – P. 219-225.

128. Никифоров А. И. Влияние фторирования катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на протекание метатезиса пропилена / А. И. Никифоров, Е. А. Чесноков, И. А. Никифоров, А. Г. Попов, К. И. Маслаков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 390-397.
129. Smith S. J. Phase progression of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized in a solvent-deficient environment / S. J. Smith, S. Amin, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, B. J. Campbell // Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 52, № 8. – P. 4411-4423.
130. Feng R. Effects of boron and fluorine modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with tailored surface acidity on catalytic ethanol dehydration to ethylene / R. Feng, X. Yan, X. Hu // Journal of Porous Materials. – 2018. – V. 25, № 4. – P. 1105-1114.
131. Tsyganenko A. A. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces / A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov // Journal of Molecular Structure. – 1975. – V. 29, № 2. – P. 299-318.
132. Bandyopadhyay S. FT-IR/PA study of quinoline adsorbed on calcined and sulfided $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / S. Bandyopadhyay, F. E. Massoth, S. Pons, E. M. Eyring // Journal of Physical Chemistry. – 1985. – V. 89, № 12. – P. 2560-2564.
133. Kiviat F. E. Surface acidity of transition metal modified aluminas. Infrared and nuclear magnetic resonance investigation of adsorbed pyridine / F. E. Kiviat, L. Petrakis // The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – V. 77, № 10. – P. 1232-1239.
134. Ratnasamy P. Infrared and optical spectroscopic study of $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ catalysts / P. Ratnasamy, H. Knözinger // Journal of Catalysis. – 1978. – V. 54, № 2. – P. 155-165.
135. Berteau P. Role of the acid-base properties of aluminas, modified γ -alumina, and silica-alumina in 1-butanol dehydration / P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon // Applied Catalysis. – 1987. – V. 31, № 2. – P. 361-383.
136. Ballinger T. H. IR Spectroscopic Detection of Lewis Acid Sites on Al_2O_3 Using Adsorbed CO. Correlation with Al-OH Group Removal / T. H. Ballinger, J. T. Yates // Langmuir. – 1991. – V. 7, № 12. – P. 3041-3045.
137. Nasser H. FTIR study of CO adsorption on molybdena-alumina catalysts for surface characterization / H. Nasser, Á. Rédey, T. Yuzhakova, Z. N. Toth, T. Ollar // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2007. – V. 92, № 2. – P. 329-335.

138. Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе/ Е.А. Паукштис. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1992. – 255 с.
139. Gafurov M. R. Quantitative Analysis of Lewis Acid Centers of γ -Alumina by Using EPR of the Adsorbed Anthraquinone as a Probe Molecule: Comparison with the Pyridine, Carbon Monoxide IR, and TPD of Ammonia / M. R. Gafurov, I. N. Mukhambetov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, A. A. Lamberov, S. B. Orlinskii // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 49. – P. 27410-27415.
140. Chupas P. J. Surface modification of fluorinated aluminas: Application of solid state NMR spectroscopy to the study of acidity and surface structure / P. J. Chupas, C. P. Grey // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 224, № 1. – P. 69-79.
141. Rodriguez L. M. Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation / L. M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y. B. Taârit, M. Vrinat // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 189, № 1. – P. 53-61.
142. Патент 2782893 РФ. Способ приготовления катализатора метатезиса низших олефинов, катализатор и его применение. № 2782893: заявлен 29.11.2021: опубликован 11.07.2022 / А. И. Никифоров, А. Г. Попов, Е. А. Чесноков, И. И. Иванова. – 16 с.
143. Кашковский В. Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика / В. Кашковский, А. Григорьев // *Катализ и нефтехимия*. – 2006. – № 14. – С. 11-21.
144. Baltrusaitis J. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model / J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 326. – P. 151-161.

7. Приложение

В данном разделе приведены вспомогательные программы, созданные в рамках выполнения работы. Автор благодарит Е.А. Чеснокова за помощь в написании кодов программ.

Размножение элементарной ячейки реализовано в функции multiply.

```
import math
import numpy as np
A = 5.587
B = 8.413
C = 8.068
alpha = 90/180*math.pi
beta = 90.59/180*math.pi
gamma = 90/180*math.pi

s=[]
with open ('Source.xyz', "r") as file:
    for line in file:
        s+=[line]

initial = []
for i in range(len(s)):
    arrst=[]
    for i in s[i][:-1].split(' '):
        if (i != ""):
            arrst += [float(i)]
    initial += [arrst]
init = np.array(initial)

def translation (nx, ny, nz):
    modif = np.copy(init)
    modif[:,1] += nx
    modif[:,2] += ny
    modif[:,3] += nz
    return modif

def absoluteion (arr):
    buf_abs = np.copy(arr)
    buf_abs[:,1] *= A*math.sin(beta)
    buf_abs[:,2] *= B
    buf_abs[:,3] *= C + A * math.cos(beta)
    return buf_abs

def output (nam, arr):
    f=open(nam, 'w');
    for i in range(len(arr)):
        f.write("%9i    %17.9f    %17.9f
%17.9f\n"
%(arr[i][0],arr[i][1],arr[i][2],arr[i][3]))
    f.close()

def multiply(Nx, Ny, Nz, outp=None):
#размножение ячейки
    result = np.copy(init)
    for i in range(Nx):
        for j in range(Ny):
            for k in range(Nz):
                if (i*i+j*j+k*k > 0):
                    result=np.copy(np.vstack((result,
translation(i,j,k))))
    if outp:
        output(outp, absoluteion(result).copy())
    return result
```

Перевод модели из файла координат формата ChemCraft в формат Firefly реализован в функции add_symbols.

```
import numpy as np
d={6 : 'C', 8 : 'O', 1 : 'H', 42: 'Mo', 13: 'Al'}

def outp (nam, arr):
    f=open(nam, 'w');
```

```

    for i in range (len(arr)):
        f.write("%3s %5.1f    %14.9f
%14.9f    %.9f\n"
                %(d[int(arr[i][0])],
arr[i][0],arr[i][1],arr[i][2],arr[i][3]))
        f.close()

```

```

def add_symbols(snam):

```

```

    s=[]

```

```

with open(snam+'.xyz') as file:
    for line in file:
        s+= [line]

```

```

initial = []
for i in range(len(s)):
    arrst=[]
    for i in s[i][:-1].split(' '):
        if (i != ''):
            arrst += [float(i)]
    initial += [arrst]
init = np.array(initial)
outp(snam+'.inp',init)

```

С помощью функции `permutate_coord` реализована **перестановка атомов** в соответствии с новым порядком, указанным в файле (по умолчанию – ‘atoms_order.txt’)

```

__ATOMS_NUMBERS__={6 : 'C', 8 : 'O',
1 : 'H', 42: 'Mo', 13: 'Al'}

```

```

def get_atoms_order
(filename='atoms_order.txt'):
    ORDER = [] #the new order of atoms
    with open ('atoms_order.txt') as
order_file:
        for line in order_file:
            ORDER.append(int(line))
    return ORDER.copy()

```

```

def get_coord(filename):
    with open(filename) as file:
        A = [list(map(float,line.split())) for
line in file]
    return A

```

```

def permutate_coord (COORD,
orderfile='atoms.order.txt'):
    ORDER = get_atoms_order(orderfile)
    NEW = [COORD[ORDER[i]-1] for i in
range(len(ORDER))]
    return NEW

```

```

def gamess_out_coord (COORD,
filename):
    with open(filename, 'w') as out:
        for i in COORD:
            print("%3s %5.1f    %14.9f
%14.9f    %.9f"
                %(__ATOMS_NUMBERS__[int(i[0])], i[0],
i[1], i[2], i[3]), file=out)
    return 0

```

В следующем фрагменте реализованы **функции для работы с файлами формата irc** – внутренними файлами пакета Firefly, содержащими информацию о первых производных энергии по декартовым координатам и дипольных моментах системы при малом смещении; с файлами **формата dat**, содержащими гессиан.

В функциях `get_vib_with_energy_dipole`, `get_energy_hess`, `gamess_output_vib_dipole`, `gamess_output_hess` реализовано **чтение и вывод** в файл матриц первых и вторых производных соответственно. Функция `permutated_vib_dipole` реализует **перестановку** первых производных в соответствии с новым порядком атомов. Функция `calculate_partial_hessian_from_vib` рассчитывает **угловую часть гессиана** по имеющимся

первым производным. Функция `substitute_hessian` замещает угловую часть в существующем гессиане новой. Функция `get_approx_hess` возвращает гессиан с рассчитанной угловой частью, вне которой диагональные элементы равны 1/3, внедиагональные равны нулю.

```

import numpy as np
numlen=16

def read_vib(f):
    #inf = f.readline().split()
    A = []
    while True:
        s = f.readline()[:-1]
        q = s.split()[0].upper()
        if q == 'IVIB=' or q == '$END':
            #global inf_vib
            inf_vib = s
            break
        chunks = [float(s[i:i+numlen]) for i in
range(0,len(s),numlen)]
        A += chunks
    return inf_vib, A[:-3], A[-3:]

def readuntil(f, readkey):
    FLAG = False
    while not FLAG:
        s = f.readline().strip()
        if s == readkey:
            FLAG = True

def get_vib(atoms_number,
filename='CEA11h2-new2.irc'):
    f = open(filename)
    readuntil(f, '$VIB')
    inf_vib = f.readline() #may be useful
    VIB = []
    for i in range(3*atoms_number+1):
        VIB.append(read_vib(f)[1])
    f.close()
    VIB = np.array(VIB)
    return VIB.copy()

def get_vib_with_energy(atoms_number,
filename='CEA11h2-new2.irc'):
    f = open(filename)
    readuntil(f, '$VIB')
    #global inf_vib
    inf_vib = f.readline()[:-1] #may be
useful

    VIB = []
    for i in range(3*atoms_number+1):
        inf_vib_new, arr_vib, dip =
read_vib(f)
        VIB.append((inf_vib+'\n',
np.array(arr_vib), dip))
        inf_vib = inf_vib_new
    f.close()
    return VIB.copy()

def
calculate_partial_hessian_from_vib(atoms_nu
mber, filename='CEA11h2-new2.irc'):
    VIB = get_vib(atoms_number, filename
= filename)

```

```

VIBSIZ=0.005
CALC_HESS = []
for i in range(1,3*atoms_number+1):
    CALC_HESS.append((VIB[i]-
VIB[0])/VIBSIZ)
CALC_HESS = np.array(CALC_HESS)
numdig = min(CALC_HESS.shape)
for i in range(numdig):
    for j in range(i):
        me = 0.5*(CALC_HESS[i][j] +
CALC_HESS[j][i])
        CALC_HESS[i][j] = me
        CALC_HESS[j][i] = me
return CALC_HESS.copy()

def get_energy_hess (fullname): #get
energy & hessian. returns tuple (e, H)
ORIGINAL = []
FLAG_HESS = False
FLAG_ENERGY = False
matrix_size = 0
LINES_COUNTER = True
with open (fullname) as stream:
    for line in stream:
        if FLAG_HESS and
line.strip().upper() == '$END':
            FLAG_HESS = False
        if FLAG_HESS:
            separated = line.split()
            if LINES_COUNTER:
                if separated[0] == '1':
                    matrix_size +=
len(separated) - 2
                else:
                    LINES_COUNTER = False
                    ORIGINAL += separated[2:]
            if FLAG_ENERGY:
                ENERGY = line.strip()
                FLAG_ENERGY = False
                FLAG_HESS = True
            if line.strip().upper() == '$HESS':
                FLAG_ENERGY = True
#hessian read & stored in ORIGINAL[]

```

```

ORIGINAL = np.array(ORIGINAL,
dtype = str).reshape((matrix_size, matrix_size))
#made a square matrix
return (ENERGY, ORIGINAL.copy(),
matrix_size)

def gamess_output_hess(hess, energy, out):
    lim = np.shape(hess)[0]
    with open(out,'w') as output:
        print(' $HESS\n', energy, file =
output)
        for i in range(lim):
            #counter = 0
            for j in range (lim):
                if j % 5 == 0:
                    print('%2i %2i' %((i+1)%100,
j // 5 + 1), end=",", file=output)
                    print('%25s' %(hess[i,j]), end=",",
file=output)
                if j % 5 == 4 or j == lim - 1:
                    print(file=output)
                    print(' $END', file = output)

def gamess_dec_format(x):
    return str.replace('%24.17e'.upper()
%(x), 'E', 'D')

def get_order(filename='atoms_order.txt'):
    ORDER = [] #the new order of atoms
    with open ('atoms_order.txt') as
order_file:
        for line in order_file:
            coord_number = 3*int(line)-2
            ORDER += [coord_number,
coord_number+1, coord_number+2]
    return ORDER.copy()

def new_inf_vib(inf, coord):
    A = inf.split()
    A[3] = str((coord-1)//3 + 1)
    q = coord % 3
    if q > 0:
        A[5] = str(q)
    else:
        A[5] = '3'

```

```

    new_i_v = '*9+A[0]+A[1].rjust(4)+'
'+A[2]+A[3].rjust(4)+' '+A[4]+A[5].rjust(4)+'
'+A[6]+A[7].rjust(20)+'\n'
    return new_i_v

def permuted_vib_row(VIB, ORDER):
    new_vib = []
    for j in ORDER:
        new_vib.append(VIB[j-1])
    new_vib=np.array(new_vib)
    return new_vib.copy()

def permuted_vib(natoms,
filename='CEA_1_1_h_nvib1.irc', orderfile =
'atoms_order.txt'):
    VIB_EN =
get_vib_with_energy(natoms,
filename=filename)
    ORDER = get_order(orderfile)
    new_vib =
permuted_vib_row(VIB_EN[0][1], ORDER)
    VIB_PERM = [(VIB_EN[0][0],
new_vib)]
    for i in ORDER:
        loc_inf, loc_vib = VIB_EN[i]
        new_inf = new_inf_vib(loc_inf,
len(VIB_PERM))
        new_vib =
permuted_vib_row(loc_vib, ORDER)
        VIB_PERM.append((new_inf,
new_vib, loc_dip))
    return VIB_PERM.copy()

def gamess_output_vib(vib, out):
    lim1 = len(vib)
    lim2 = len(vib[0][1])
    with open(out,'w') as output:
        print(' $VIB', file = output)
        for i in range(lim1):
            print(vib[i][0], end=",", file=output)
            for j in range (lim2):
                print('% 16.9e'.upper()
%(vib[i][1][j]), end=",", file=output)
                if j % 5 == 4 or j == lim2 - 1:
                    print(file=output)
            print(' $END', file = output)

def gamess_output_vib_dipole(vib, out):
    lim1 = len(vib)
    lim2 = len(vib[0][1])
    with open(out,'w') as output:
        print(' $VIB', file = output)
        for i in range(lim1):
            print(vib[i][0], end=",", file=output)
            for j in range (lim2):
                print('% 16.9e'.upper()
%(vib[i][1][j]), end=",", file=output)
                if j % 5 == 4 or j == lim2 - 1:
                    print(file=output)
            for di in vib[i][2]:
                print('% 16.9e'.upper() %(di),
file=output, end="")
            print(file=output)
            print(' $END', file = output)

def hess_to_str(HESS):
    rows, cols = HESS.shape
    HESS_STR =
np.array([[gamess_dec_format(HESS[i][j]) for

```

```

j in range(cols)] for i in range(rows)],
dtype=str)
    return HESS_STR

    def substitute_hessian(NATOMS, orig,
vib_filename = 'CEA11h2-new2.irc', output =
None): #part of size 3*NATOMS of original
hessian from orig-file
    CALC_HESS =
calculate_partial_hessian_from_vib(NATOMS,
filename=vib_filename) #is substituted
with calculated from
    # rows, cols = CALC_HESS.shape
#vib_filename - file.
    # CALC_HESS_STR =
np.array([[gamess_dec_format(CALC_HESS[i]
[j]) for j in range(cols)] for i in range(rows)],
dtype=str)
    CALC_HESS_STR =
hess_to_str(CALC_HESS)
    ENERGY, ORIG_HESS =
get_energy_hess(orig)[:2]
    ORIG_HESS[:3*NATOMS,
:3*NATOMS] =
CALC_HESS_STR[:3*NATOMS,
:3*NATOMS]
    if output:
        gamess_output_hess(ORIG_HESS,
ENERGY, output)
    return ORIG_HESS.copy()

    def substitute_vib(NATOMS, orig_vib,
new_vib, ALLATOMS=144, output=None):
    #N_BIG = 144
    #N_SMALL = 16
    N_COORD = 3*NATOMS
#количество строк, в которых производится
замена без нулевой; количество заменяемых
элементов строки
    VIB_ORIG =
get_vib_with_energy_dipole(ALLATOMS,
'permuted_vib.irc')

```

```

VIB_NEW =
get_vib_with_energy_dipole(NATOMS,
'CEA11h2-new2.irc')
    for i in range(N_COORD+1):
        EO, VO, DO = VIB_ORIG[i]
        EN, VN, DN = VIB_NEW[i]
        VO[:N_COORD] = VN[:N_COORD]
        VIB_ORIG[i] = (EN, VO, DN[:])
    if output:
        gamess_output_vib_dipole(VIB_ORIG, output)
    return VIB_ORIG.copy()

    def get_approx_hess(NSMALL,
NATOMS=144, filename='CEA11h2-
new2.irc', output=None):
    lim = 3*NATOMS
    HESS = np.eye(lim, dtype=float)/3
    small = 3*NSMALL
    SMALL_HESS =
calculate_partial_hessian_from_vib(NSMALL,
filename)
    SMALL_HESS =
SMALL_HESS[:small, :small]
    HESS[:small, :small] = SMALL_HESS
    ENERGY = 'ENTER THE
CORRESPONDING ENERGY!!!'
    if output:
        gamess_output_hess(hess_to_str(HESS),
ENERGY, output)
    return HESS

```

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. А.Г. Попову, а также к.х.н. И.А. Касьянову за интерес к работе, внимание и поддержку, помощь в обсуждении результатов. Автор благодарит коллег, помогавших в получении и интерпретации результатов: Е.А. Чеснокова, к.х.н. А.В. Смирнова, В.А. Воробкало, к.ф.-м.н. К.И. Маслакова, к.х.н. Л.И. Родионову.

Автор благодарит д.х.н. И.Г. Тарханову за неоценимую помощь в написании диссертации.

Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.-м.н. А.В. Боченковой за помощь и поддержку в проведении квантово-химических расчётов.

Автор также выражает благодарность всему коллективу лаборатории адсорбции и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, в особенности д.х.н., проф. И.И. Ивановой.

Диссертационная работа выполнена в рамках темы государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ», а также при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-43-04406.

Исследования фазового состава образцов выполнены при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».