

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Никифоров Александр Игоревич

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

1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2023 г.

Работа выполнена в лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Научный руководитель** – *Попов Андрей Геннадиевич*
кандидат химических наук
- Официальные оппоненты**
- *Стахеев Александр Юрьевич*
доктор химических наук, профессор,
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, лаборатория катализа
нанесёнными металлами и их оксидами (№35),
заведующий лабораторией
 - *Ростовщикова Татьяна Николаевна*
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
кафедра химической кинетики,
лаборатория молекулярно-организованных
каталитических систем,
ведущий научный сотрудник
 - *Никольшин Павел Анатольевич*
доктор химических наук,
Акционерное общество «Всероссийский
научно-исследовательский институт
по переработке нефти», дирекция,
заместитель генерального директора по науке

Защита диссертации состоится 17 ноября 2023 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, ауд. СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (адрес: г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2635/>.

Автореферат разослан 13 октября 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
МГУ.014.3
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 результатов

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. 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 цитируемой литературы, а также приложения. Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость, а также апробация материалов диссертации. В **обзоре литературы** приведены данные по процессу метатезиса низших олефинов. Рассмотрены различные аспекты данного типа превращений, включая механизм кросс-метатезиса, структуру и свойства каталитических систем на основе нанесённого MoO_3 на различные носители. В **экспериментальной части** приведена информация об используемых веществах, описаны применяемые в работе методы и техники проведения экспериментов. **Обсуждение результатов** состоит из двух больших разделов, посвящённых синтезу и изучению физико-химических и каталитических свойств промотированных Mo -оксидных систем в метатезисе пропилена. Список цитируемой литературы включает 144 наименования.

Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 16 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и физико-химический анализ катализаторов на основе Al_2O_3

В рамках данной работы были предложены промотеры состава $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4HF_2 и H_3BO_3 для катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ метатезиса пропилена. Для определения их влияния на физико-химические и каталитические свойства молибденокисдных систем была синтезирована серия образцов по следующей методике. На предварительно полученный из бёмита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки по влагоёмкости наносили из растворов модификаторы NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и H_3BO_3 из расчёта 1-6 мас. % F или B (на конечный продукт). Основная цель модифицирования заключалась в увеличении активности конечных катализаторов за счёт изменения кислотных свойств носителя. Сравнительно небольшое количество промотеров, вносимых 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 наносился молибден из раствора гептамолибдата аммония в количестве 9 мас. % MoO_3 . Количество наносимого оксида молибдена было выбрано так, чтобы, с одной стороны, исключить образование кристаллических наночастиц MoO_3 , неактивных в реакции метатезиса, а с другой стороны, для образования олигомеризованных форм MoO_x . Кроме того, в работе синтезировали серию катализаторов, представляющих собой оксид молибдена, нанесённый на SPP модификацию цеолита структурного типа MFI с различными кислотными свойствами. Количество кислотных центров в серии варьировали за счёт разного отношения атомов Si/Al в цеолите. Основное внимание в работе было уделено серии каталитических систем на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для определения физико-химических параметров катализаторов, изменяющихся при промотировании, синтезированные материалы были изучены комплексом методов анализа. Из данных текстурного и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФЛА) следует, что были получены образцы без значимых различий в пористой структуре и содержании молибдена, соответственно. Перечень синтезированных на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Синтезированные серии образцов на носителе γ - Al_2O_3

Образец	Кол-во модификатора, его тип, мас. %	Кол-во MoO_3 по данным РФЛА, мас. %	СБЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
$9\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0	8,9	184	0,42
$9\text{Mo}/(1-6) \text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$	1 – 6 F (HF_2^-)	8,7-9,3	169-184	0,41-0,46
$9\text{Mo}/(0,5-6) \text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 – 6 F (SiF_6^{2-})	8,7-9,2	147-187	0,40-0,47
$9\text{Mo}/(0,5-6) \text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 – 6 B (H_3BO_3)	8,6-9,4	167-175	0,37-0,41

Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа совместно со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) свидетельствовали о равномерном распределении оксида молибдена по поверхности носителя γ - Al_2O_3 (Рис. 1).

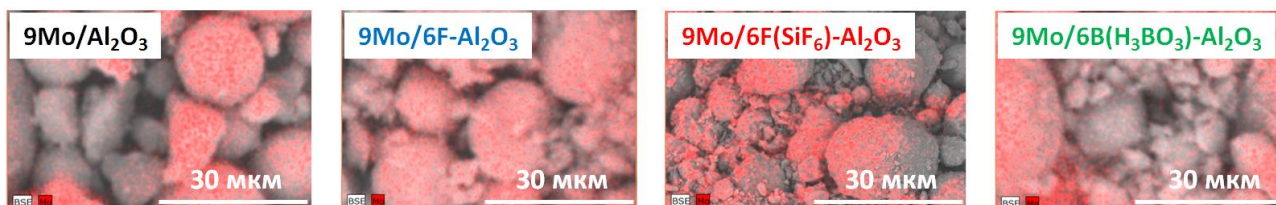


Рисунок 1. Снимки СЭМ немодифицированного и промотированных катализаторов с распределёнными по поверхности оксидами молибдена

Структура промотированных молибденоксидных систем была изучена методом спектроскопии КР. 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 предварительной термообработки (Рис. 2). На непромотированном образце полоса при 989 см^{-1} соответствует наложению сигналов симметричных валентных колебаний изолированных диоксоповерхностных $(\text{O}=\text{O})_2\text{MoO}_4$ 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} связывают с деформационными колебаниями мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

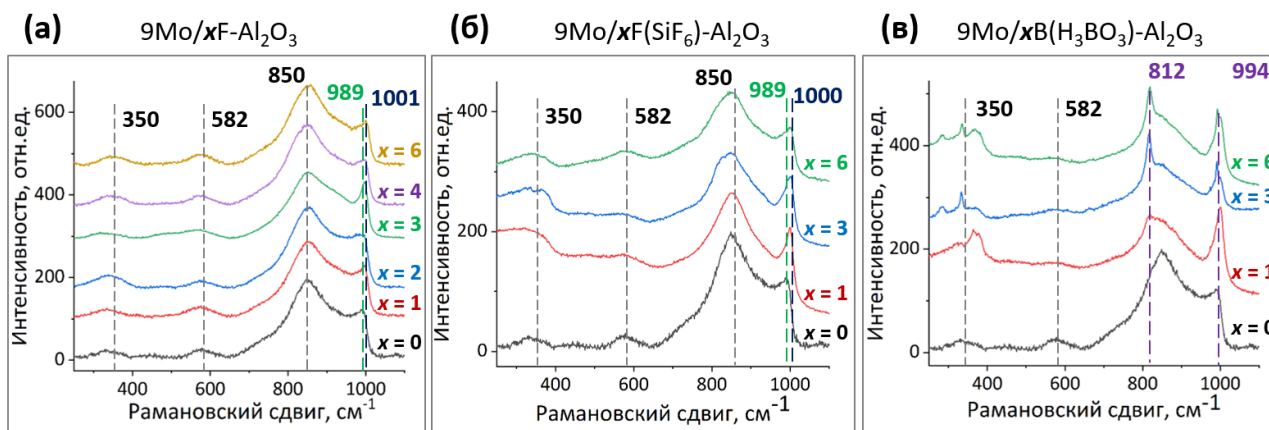


Рисунок 2. Спектры КР образцов после прокаливания в ячейке в токе сухого воздуха серий а) $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$; б) $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$; в) $9\text{Mo}/xB(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$

При промотировании оксидного катализатора в спектрах КР наблюдали смещение полосы при 989 см^{-1} в более высокочастотную область. Для подтверждения гипотезы, высказываемой в литературных источниках, о формировании олигомерных фрагментов MoO_x были проведены квантово-химические расчёты структуры поверхности $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Методология расчётов представлена на рисунке 3.

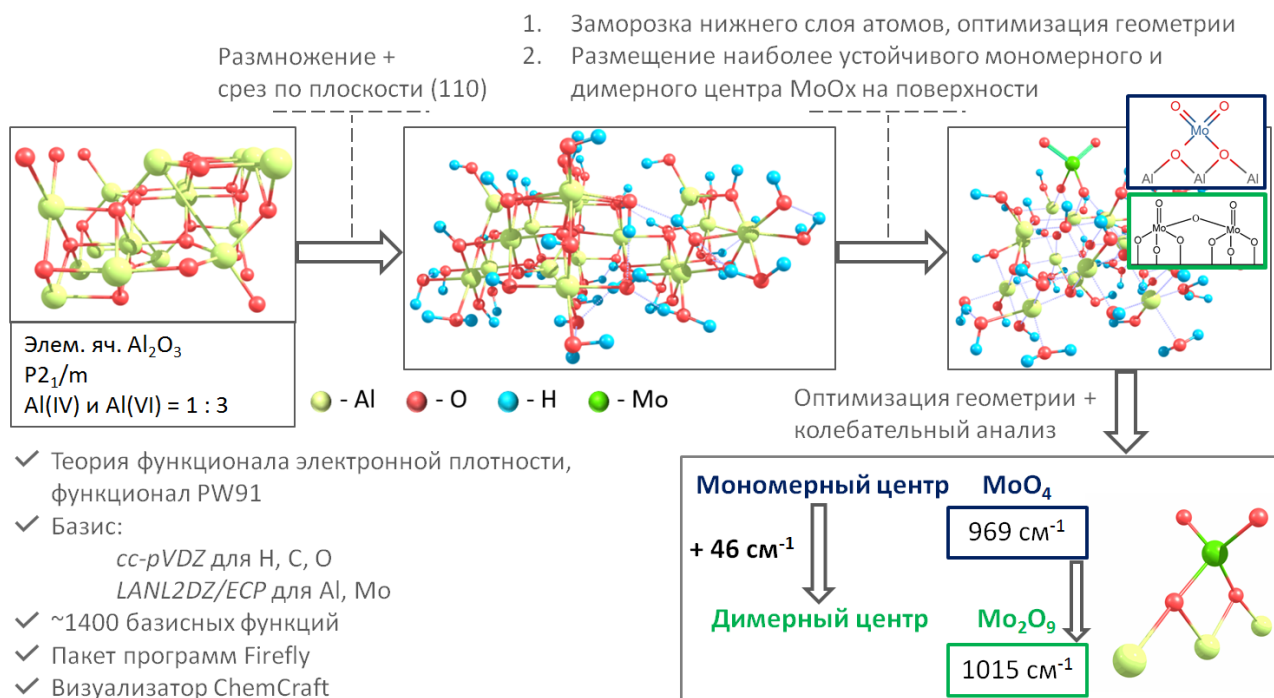


Рисунок 3. Методология проведения квантово-химических расчётов в рамках диссертационного исследования

Результаты указывают на то, что полосы от колебаний мономерных поверхностных центров $\text{Mo}(=\text{O})_2$, наблюдаемые при 969 см^{-1} , сдвигаются в более высокочастотную область до 1015 см^{-1} при переходе к димерному фрагменту Mo_2O_9 . Таким образом, можно

полагать, что полоса при 989 см^{-1} в экспериментальных спектрах КР смещается в сторону больших рамановских сдвигов с увеличением степени олигомеризации поверхностных форм оксида молибдена.

На основании полученных данных можно заключить, что все спектры КР, зарегистрированные для промотированных образцов, имеют принципиально схожую структуру (Рис. 2). Уже на фторированном образце $9\text{Mo}/1\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит смещение полосы 989 см^{-1} в область больших рамановских сдвигов до 1001 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении доли олигомерных фрагментов $(\text{O}=\text{Mo}_{4/5})_n$ на поверхности образца. С увеличением доли фтора для серии $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ дальнейший сдвиг полосы 989 см^{-1} не наблюдают, что указывает на сохранение доли олигомерных молибденосодержащих фрагментов. Аналогичные тренды в спектрах КР наблюдают для серий $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, на образцах с высоким содержанием бора $9\text{Mo}/3\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Mo}/6\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит образование кристаллического MoO_3 , что видно по появлению новых полос при 812 и 994 см^{-1} и группы сигналов в области низкочастотных рамановских сдвигов.

Анализ кислотных свойств синтезированных материалов проводили с помощью нескольких подходов, однако из данных, полученных с помощью метода температурно-программированной десорбции аммиака, оказалось невозможным получить информацию о специфических кислотных центрах поверхности, поэтому синтезированные образцы также были изучены методом ИК-спектроскопии.

Из представленных результатов по анализу серии носителей состава $0\text{Mo}/(1-6)\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ методом ИК-спектроскопии (Рис. 4) можно видеть, что фторирование носителя приводит к исчезновению с поверхности оксида алюминия терминальных (т.е. наиболее основных) гидроксильных групп. Данный факт подтверждают результаты спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах ^1H . Более кислые мостиковые группы при низком содержании фтора остаются в образце из-за трудности их обмена на F и малой вероятности такого процесса. Увеличение доли таких групп на поверхности образцов может приводить к возрастанию кислотности, что было подтверждено данными ИК-спектроскопии адсорбированных зондов.

На первом этапе были изучены фторированные образцы без нанесённого оксида молибдена после низкотемпературной адсорбции CO . Для фторированных образцов

происходит смещение полос CO, адсорбированного на OH-группах и Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), в область высоких частот (Рис. 5). Поэтому можно сделать вывод, что сила как OH-групп, так и ЛКЦ после фторирования поверхности Al_2O_3 увеличивается.

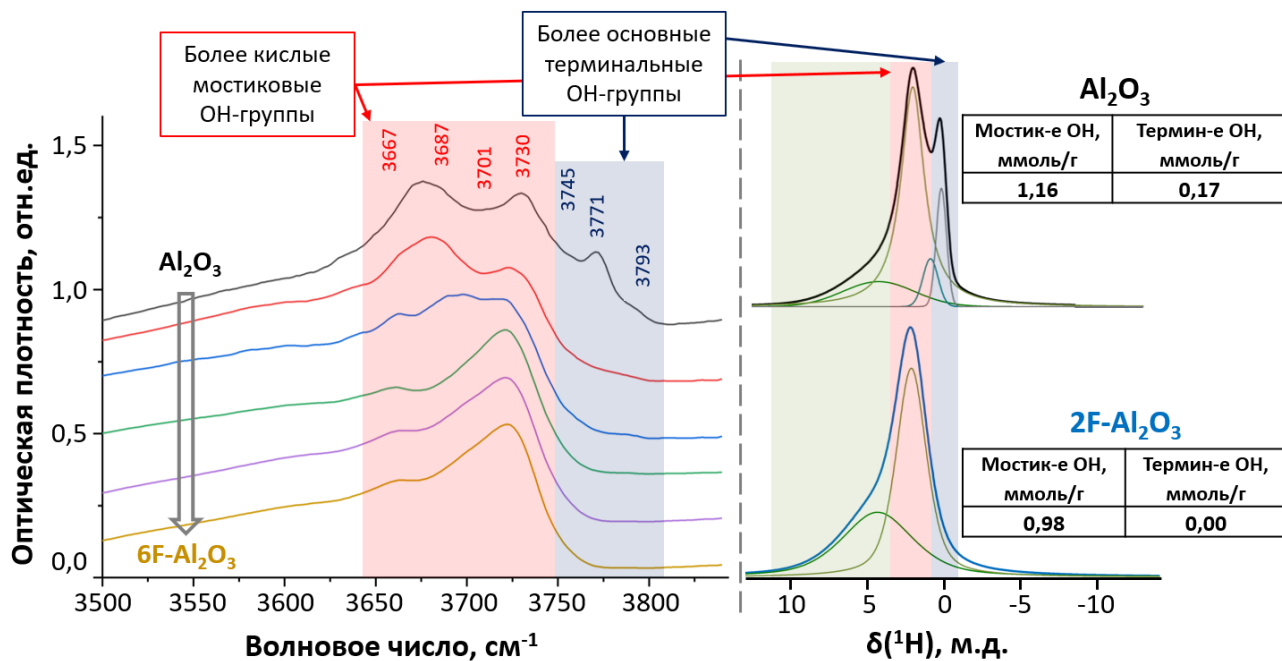


Рисунок 4. ИК-спектры образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных F^- и вакуумированных при 400°C (слева), и деконволюция спектров ^1H ЯМР ВМУ образцов $0\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0\text{Mo}/2\text{F-Al}_2\text{O}_3$ (справа)

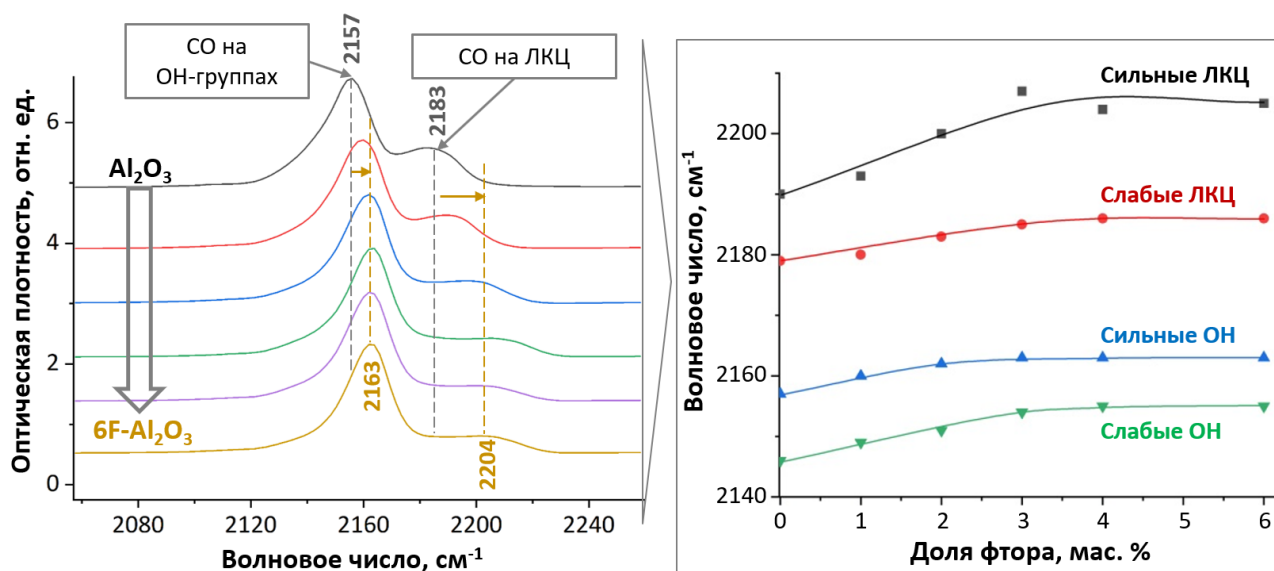


Рисунок 5. ИК-спектры образцов $0\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$ после низкотемпературной адсорбции CO при равновесном давлении 1 мм рт.ст. (слева) и зависимость силы ЛКЦ и OH-групп от доли фтора на образцах $0\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$ (справа)

Образцы после нанесения молибдена на подложку (серия $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$) также были проанализированы методом ИКС адсорбированного СО. Однако сдвиг полосы, отвечающей адсорбированному зонду на ЛКЦ и ОН-группах в серии $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 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 связано с частичным экранированием подложки нанесённой активной фазой. Таким образом, использование метода ИКС адсорбированного СО при переходе к молибденовым катализаторам становится малоинформативным.

Для детального изучения кислотных свойств нанесённых катализаторов был использован более селективный зонд – пиридин (Py), с помощью которого можно проводить количественное определение кислотных центров Брэнстеда (БКЦ) и Льюиса 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, что невозможно сделать с помощью СО. 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 6. В рамках серии $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением доли фтора концентрация ЛКЦ уменьшалась с 227 до 144 мкмоль/г, а концентрация БКЦ увеличивалась с 2 до 11 мкмоль/г. В серии $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$ при увеличении количества фторирующего агента концентрация ЛКЦ оставалась в диапазоне 223-249 мкмоль/г, что не превышает точности определения концентраций методом ИКС адсорбированного пиридина (~15 отн. %). В то же время концентрация БКЦ в серии также увеличивалась с 2 до 8 мкмоль/г.

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 рисунке 7. На нём можно видеть, что с увеличением доли бора в интересующей нас области появляется широкая и интенсивная полоса $1100-1600\text{ см}^{-1}$, которая соответствует оксиду бора, и затрудняет определение полос адсорбированного пиридина на образцах с большим количеством промотора. В спектрах вычитания о присутствии и силе ЛКЦ мы можем судить по полосе $1618-1627\text{ см}^{-1}$, которая с ростом содержания бора смещается в высокочастотную область, что указывает на рост силы ЛКЦ. Появление сильных ЛКЦ предположительно связано с присутствием оксида бора на поверхности катализаторов.

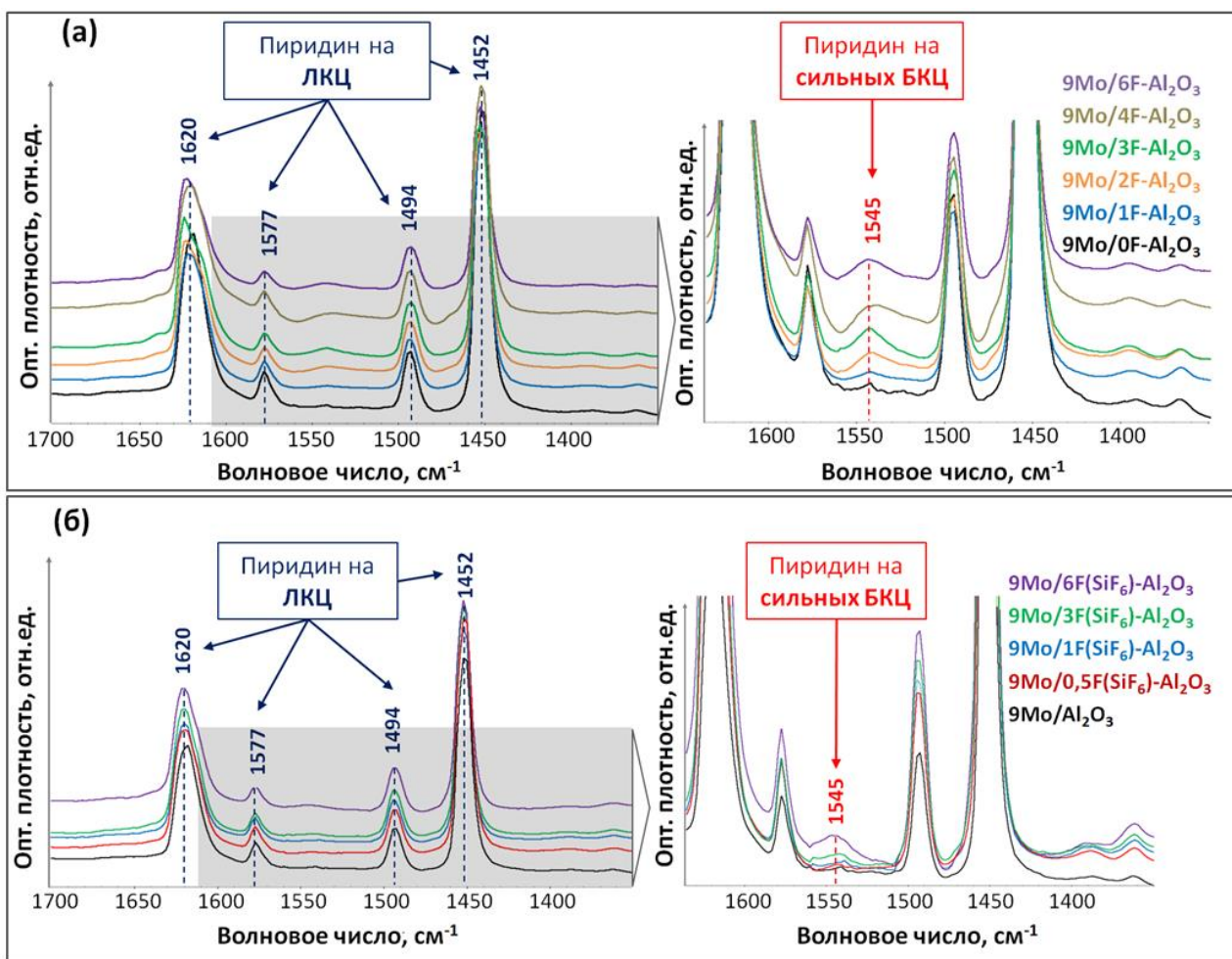


Рисунок 6. ИК-спектры в диапазоне $1300-1700\text{ см}^{-1}$ после адсорбции пиридина на серии образцов а) $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$, б) $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$

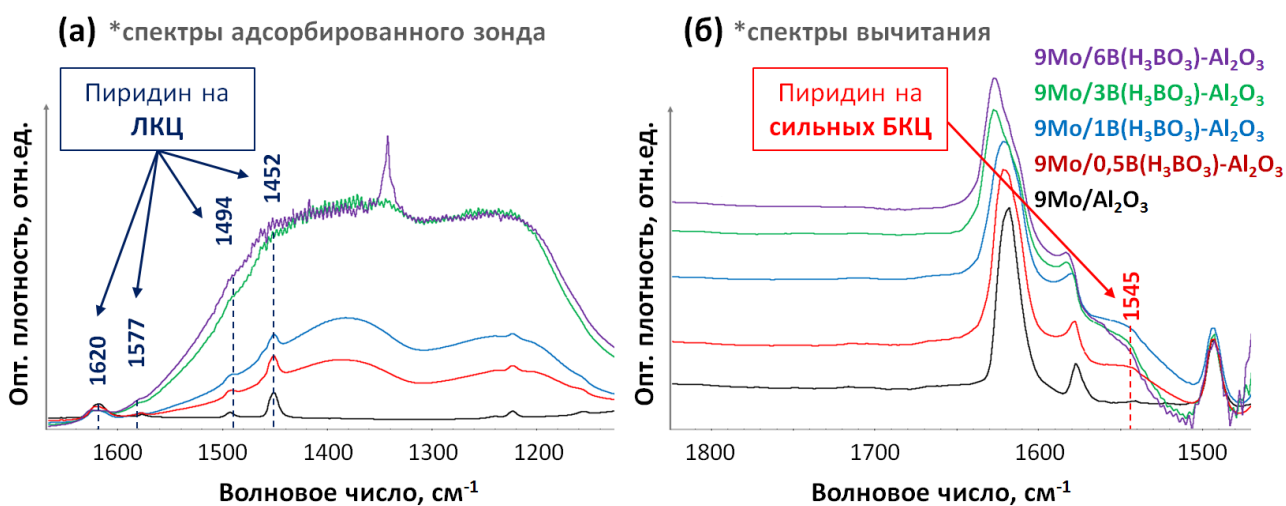


Рисунок 7. ИК-спектры после адсорбции пиридина для серии образцов $9\text{Mo}/x\text{V}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне $1450-1850\text{ см}^{-1}$ а) до вычитания спектра исходного образца, б) после вычитания исходного спектра

Кроме того, в присутствии бора в серии катализаторов увеличивается также концентрация БКЦ, о чём свидетельствуют полосы 1640 и 1545 см^{-1} протонированной формы пиридина. Внесение $0,5$ мас. % бора приводит к увеличению концентрации БКЦ с 2 до 17 мкмоль/г. При дальнейшем увеличении содержания бора концентрация БКЦ остаётся практически постоянной и даже имеет тенденцию к снижению для $9\text{Mo}/6\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Также для анализа был использован *2,6-ди-трет-бутилпиридин* (ДТВРy), который является специфическим зондом на БКЦ. Спектры адсорбированного ДТВРy для трёх синтезированных серий приведены на рисунке 8. Основная полоса 1615 см^{-1} соответствует протонированной форме ДТВРy, а малоинтенсивная полоса 1575 см^{-1} – остаточным количествам зонда, адсорбированного на поверхности за счёт водородных связей с ОН-группами. Концентрация БКЦ, определённая с помощью ДТВРy, на порядок выше, чем концентрация при адсорбции пиридина, и для всех образцов была в диапазоне $18\text{-}27$ мкмоль/г. Такая разница, вероятно, связана с большей основностью зонда в сравнении с незамещённым пиридином, которая позволяет ему протонироваться в том числе и на более слабых ОН-группах. В рамках всех трёх серий прослеживается тенденция к росту общей концентрации БКЦ из данных по адсорбции ДТВРy, но тренд гораздо менее выражен, чем отмеченное выше увеличение количества сильных БКЦ при использовании пиридина в качестве зонда.

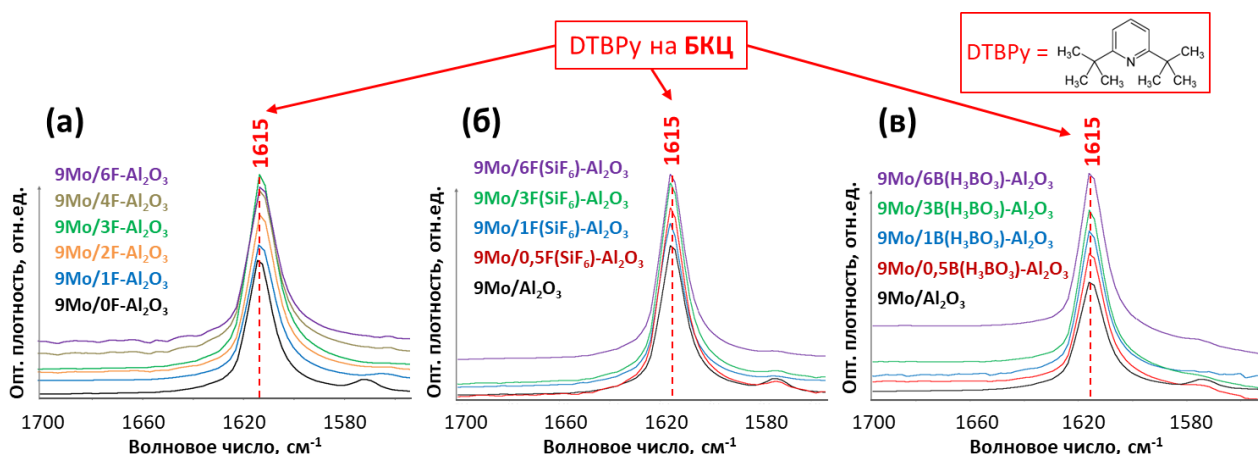


Рисунок 8. ИК-спектры после адсорбции ДТВРy в диапазоне $1550\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ для серии образцов: а) $9\text{Mo}/x\text{F-Al}_2\text{O}_3$; б) $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$; в) $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, для всех серий катализаторов с ростом доли модификаторов происходит кратное увеличение концентрации сильных БКЦ, определённое методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Общая концентрация БКЦ, рассчитанная

из спектров адсорбированного ДТВРу, также увеличивается, но рост не превышает 50 % относительно немодифицированного образца. Общая концентрация ЛКЦ в образцах на порядок выше, чем БКЦ, но в рамках серий $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и особенно $9\text{Mo}/x\text{V}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ 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.

Каталитические свойства синтезированных образцов

Протеканию каталитической реакции метатезиса пропилена предшествует стадия преактивации катализатора. Процессы, происходящие с катализатором на данной стадии, до конца не ясны, поэтому в рамках отработки методики проведения экспериментов было изучено влияние предобработки катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на показатель конверсии пропилена. Условия и результаты отработки представлены на рисунке 9. Из полученных данных следует, что каталитическая активность образцов критически зависит от условий стадии предобработки. Так, оптимальной является предобработка катализатора в токе азота при 500 °С.

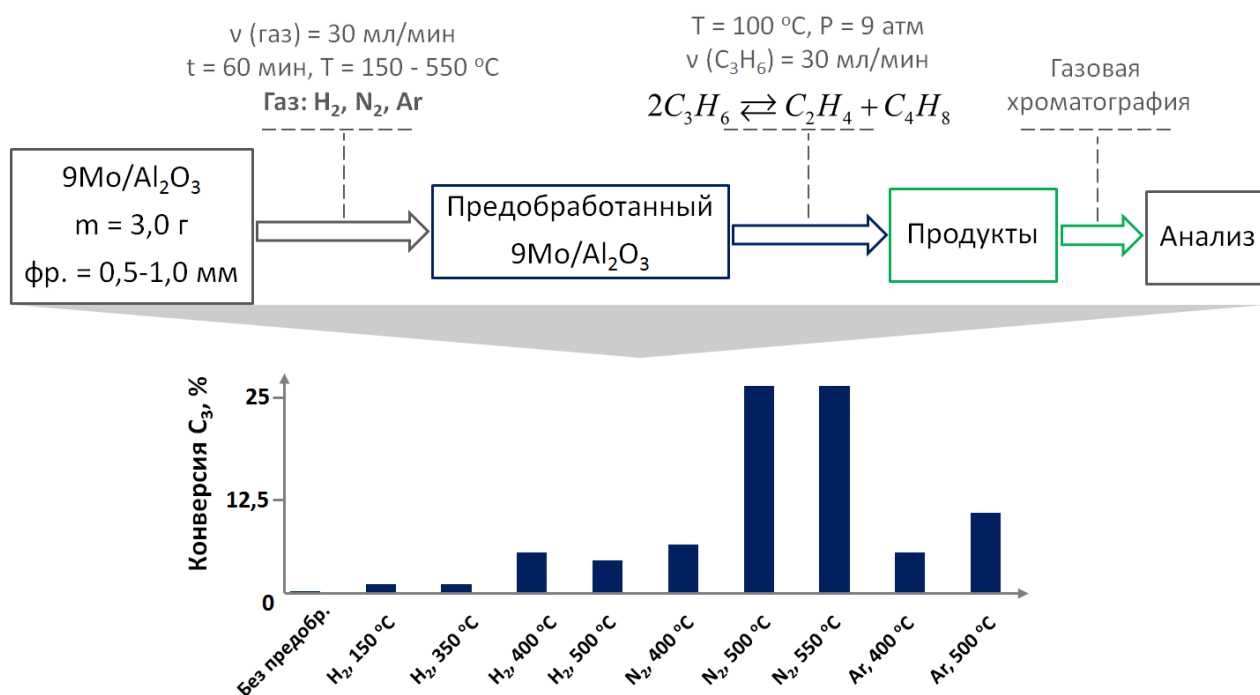


Рисунок 9. Условия и результаты проведения этапа отработки каталитических экспериментов на образце $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для объяснения полученных закономерностей было изучено восстановление оксида молибдена в токе азота, аргона и водорода при 500 °С с использованием метода

РФЭС *in situ*. Спектры Al 2p РФЭС (Рис. 10а) 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. 10б). Спектры Mo 3d РФЭС исходного образца, а также образцов, предобработанных в азоте и аргоне (Рис. 10в), представляют собой дублеты с энергией связи компоненты Mo 3d_{5/2}, равной 232,9 эВ, что характерно для молибдена в степени окисления +6. Однако после обработки образца в потоке водорода происходит существенное восстановление молибдена. Спектр Mo 3d обработанного в водороде образца был разложен на компоненты, отвечающие различным окисленным состояниям молибдена. При восстановлении MoO₃/Al₂O₃ в токе водорода распределение атомов молибдена по степеням окисления составило: Mo⁴⁺ = 20 ат. %, Mo⁵⁺ = 27 ат. %, Mo⁶⁺ = 53 ат. %.

Таким образом, обработка в водороде приводит к частичному восстановлению молибдена до степени окисления +4, что может быть причиной снижения активности катализатора. В то же время предобработка в азоте и аргоне не изменяет степени окисления молибдена в оксиде, но приводит к значительным различиям в каталитическом поведении образцов. Поэтому можно сделать вывод, что степень окисления молибдена в оксиде является важным, но не единственным его параметром, влияющим на проявляемую каталитическую активность в реакции метатезиса пропилена.

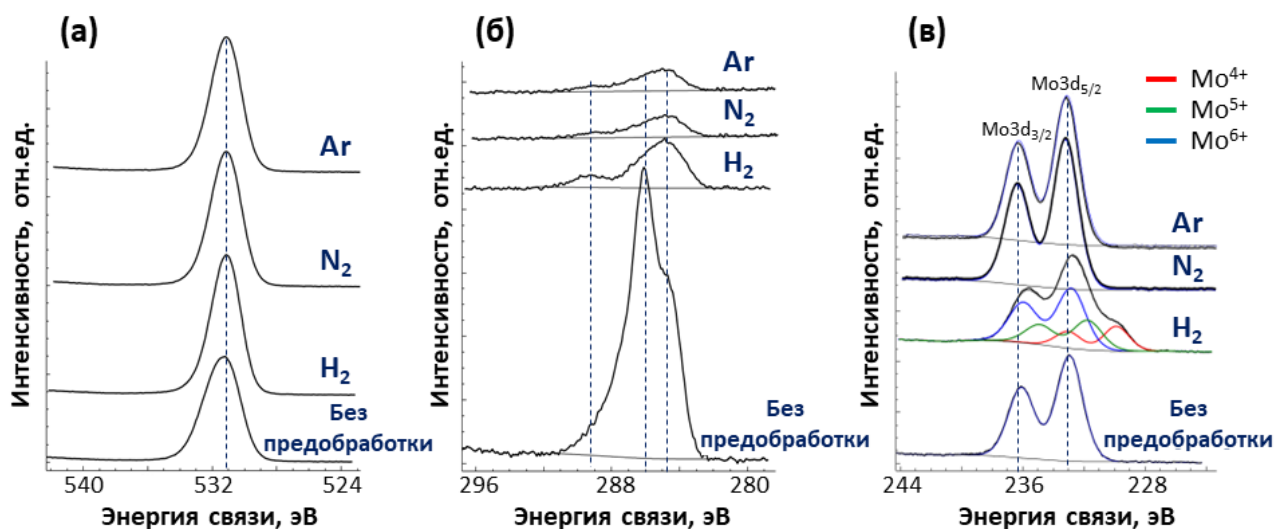


Рисунок 10. Спектры РФЭС а) Al 2p; б) C 1s; в) Mo 3d образца MoO₃/Al₂O₃ до и после предобработки

В ходе работы было выдвинуто предположение о том, что незначительные следовые количества воды, присутствующие в аргоне и азоте, могут существенно влиять на дальнейшее протекание метатезиса. 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.

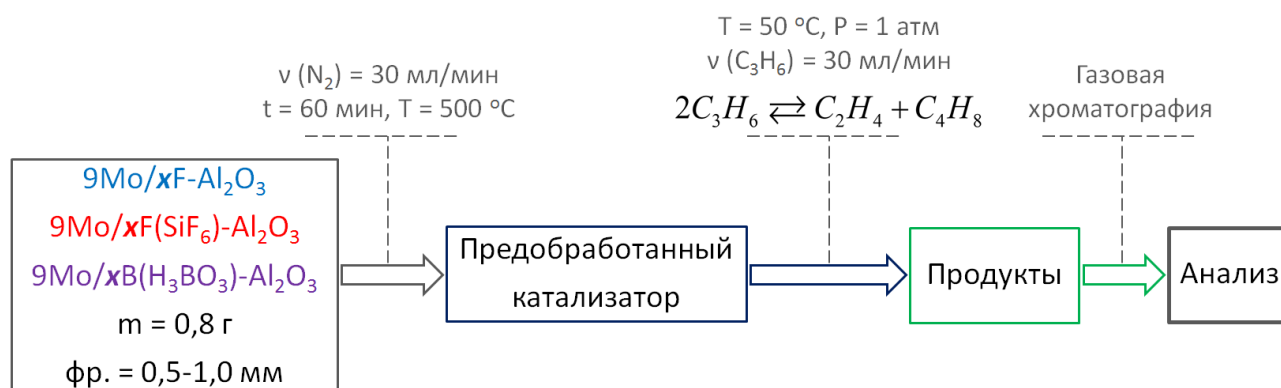


Рисунок 11. Методология проведения каталитических экспериментов

Связь между количеством введённого в носитель модификатора и каталитическими свойствами полученных образцов была изучена в реакции метатезиса пропилена в этилен и бутилены в условиях, представленных на рисунке 11. Графические зависимости конверсии пропилена от времени реакции приведены на рисунке 12. Во всех экспериментах мольная селективность по целевым продуктам (C₂₌ + ΣC₄₌) была выше 92 %.

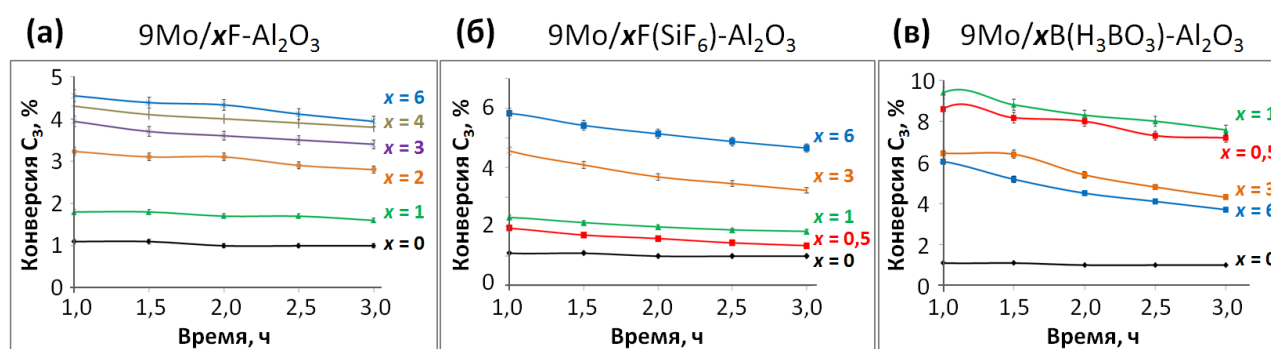


Рисунок 12. Результаты каталитических экспериментов для серии образцов

а) 9Mo/xF-Al₂O₃; б) 9Mo/xF(SiF₆)-Al₂O₃; в) 9Mo/xB(H₃BO₃)-Al₂O₃

Из полученных экспериментальных данных (Рис. 12) видно, что модифицирование носителя γ-Al₂O₃ предлагаемыми промоторами позволяет значительно увеличить активность Mo-содержащих катализаторов. Наибольшего возрастания активности – в

8,5 раз по сравнению с немодифицированным образцом – удаётся достичь на катализаторе, промотированном борной кислотой. Однако дезактивация борсодержащих образцов выражена сильнее, чем на катализаторах, обработанных F^- и SiF_6^{2-} . Хотя последние также являются отличными промоторами, модифицирование которыми катализатора приводит к увеличению активности не менее, чем в 4 раза для $9Mo/6F-Al_2O_3$ и более, чем в 5 раз для $9Mo/6F(SiF_6)-Al_2O_3$ по сравнению с $9Mo/Al_2O_3$.

Наблюдаемый эффект можно объяснить несколькими способами. Так, более кислые центры носителя могут способствовать образованию активных молибденсодержащих поверхностных центров, однако зафиксированные изменения в кислотных свойствах модифицированных носителей не привели к изменению соотношения между изолированными и более активными олигомерными поверхностными фрагментами молибдена по данным спектроскопии КР. Другой причиной наблюдаемого эффекта может быть облегчение образования молибден-карбеновых активных центров за счёт присутствия более кислых ОН-групп на поверхности носителя или оксида молибдена.

В случае образцов, промотированных F^- или SiF_6^{2-} , при увеличении доли модификатора происходит увеличение активности катализатора. При анализе полученных данных было обнаружено, что конверсия пропилена практически прямо пропорциональна количеству сильных БКЦ, детектируемых с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рис. 13 а,б). Важно отметить, что аналогичной корреляции ни с общим количеством БКЦ, полученным с использованием более сильного основания – 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (Рис. 13 г,д), ни с количеством ЛКЦ на поверхности (Рис. 13 ж,з) не было обнаружено.

Модифицирование носителя борной кислотой сначала приводит к возрастанию активности полученных катализаторов, а затем при высоком содержании бора к её снижению (Рис. 12в). 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, так как сдвиг соответствующей полосы 989 см^{-1} в спектрах КР не наблюдают (Рис. 2в). В то же время в серии борсодержащих образцов конверсия пропилена увеличивается с ростом количества сильных БКЦ (Рис. 13в). 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. Зависимости конверсии пропилена от концентрации льюисовских кислотных центров обнаружено не было (Рис. 13и).

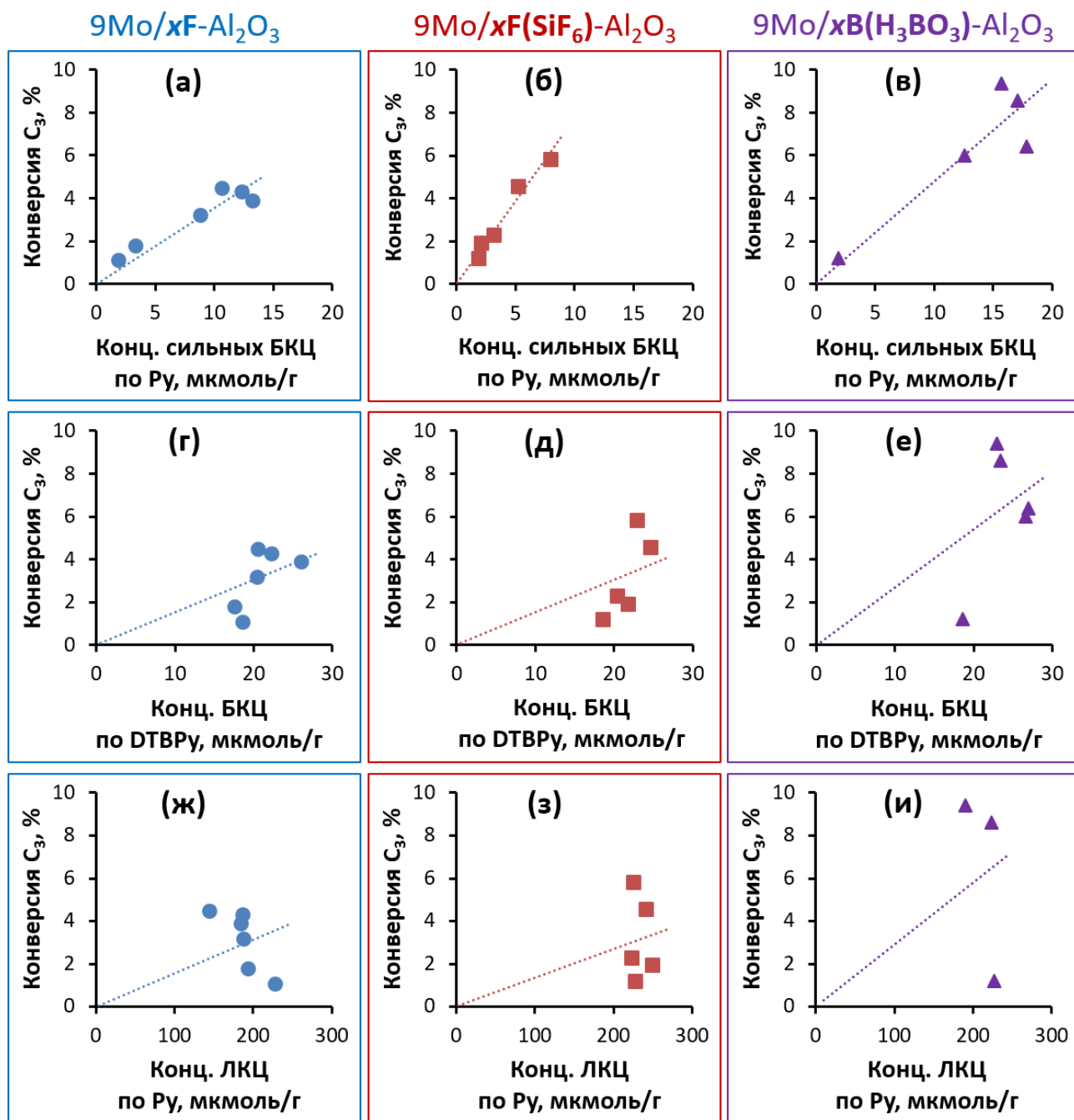


Рисунок 13. Взаимосвязь между конверсией пропилена для серий катализаторов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $9\text{Mo}/x\text{F}(\text{SiF}_6)-\text{Al}_2\text{O}_3$, $9\text{Mo}/x\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)-\text{Al}_2\text{O}_3$ и концентрацией сильных БКЦ (а, б, в), общей концентрацией БКЦ (г, д, е) и концентрацией ЛКЦ (ж, з, и), определенных по ИК-спектроскопии адсорбированных оснований

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 , что подтверждено данными спектроскопии КР (Рис. 2в). С этим фактом, видимо, и связано уменьшение показателей конверсии при увеличении доли бора > 3 мас. % в модифицированных образцах.

Полученные результаты позволяют с большой долей уверенности говорить о механизме образования каталитических молибден-карбеновых центров с участием брэнстедовских кислотных центров. Более того, как видно из полученных данных, особую роль в данном процессе играют именно сильные БКЦ.

Подтверждение гипотезы о роли сильных кислотных центров Брэнстеда

Для подтверждения участия БКЦ в метатезисе пропилена были проведены дополнительные эксперименты с применением методики ИК-спектроскопии *in situ*. В качестве исследуемого катализатора использовали немодифицированный $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зарегистрированные в процессе проведения метатезиса пропилена спектры ИК представлены на рисунке 14.

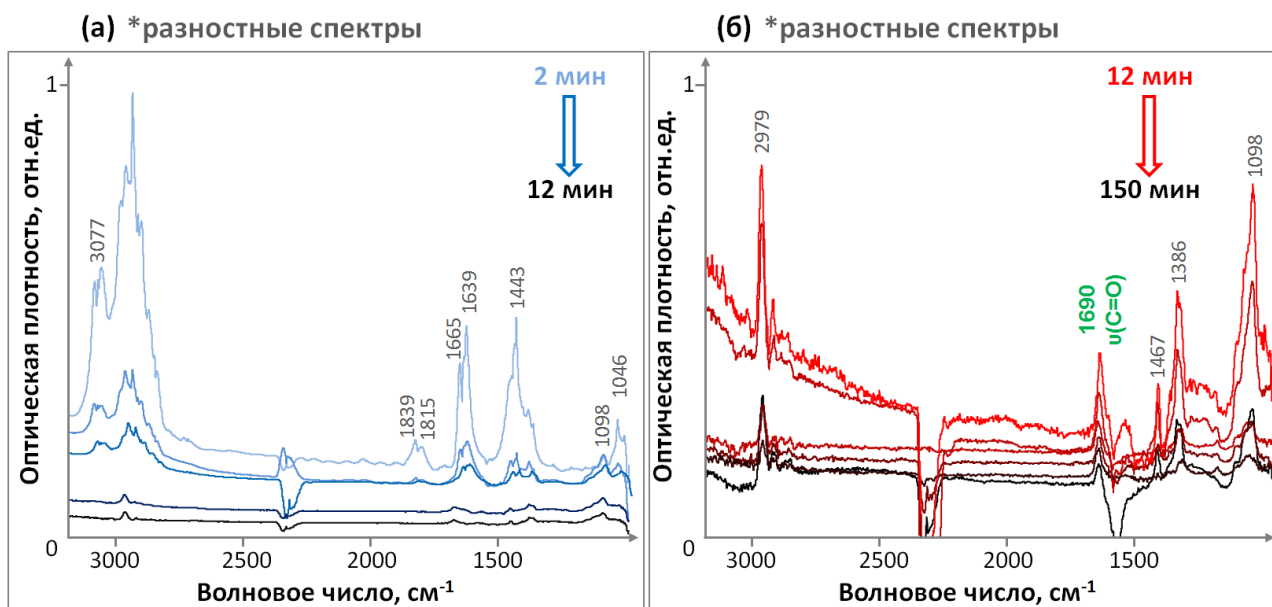


Рисунок 14. Разностные спектры ИК *in situ* на стадии а) адсорбции пропилена, б) образования активных центров и протекания реакции метатезиса пропилена

Здесь приведены так называемые разностные спектры: 2^{ой} спектр – 1^{ый} спектр, затем 3^{ий} спектр – 2^{ой} 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. Следует отметить, что области 2400-2270 и 1650-1600 см^{-1} отвечают колебаниям CO_2 и H_2O , соответственно. Эти вещества присутствуют в газовой фазе на пути луча ИК-спектрометра и затрудняют анализ указанных выше диапазонов частот при длительных экспериментах.

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 наблюдают интенсивные полосы в области 2900-3100 см^{-1} , а также в области 1350-1850 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 отчётливо заметен рост полос при 2979, 1690, 1467, 1386 и 1098 см^{-1} (Рис. 146 и Табл. 2). По значениям волновых чисел растущие полосы можно отнести к образованию поверхностных ацетоновых или изопропоксидных фрагментов. Данные структуры, как известно из литературных источников, образуются только с участием БКЦ поверхности катализатора.

Таблица 2. 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

Роль кислотных центров Брэнстеда в образовании активных центров можно проверить непосредственно путём их селективного отравления. Для избирательного блокирования БКЦ катализатора в работе был использован 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридин, который из-за объёмных *трет*-бутильных заме-

стителей не может взаимодействовать с люисовскими кислотными центрами. В рамках стандартной методики проведения каталитического эксперимента после стадии предобработки катализатора $9\text{Mo}/6\text{F}(\text{SiF}_6)\text{-Al}_2\text{O}_3$ на нём в течение 10 ч в токе азота происходила адсорбция сильного органического основания (Рис. 15). Физически сорбированные молекулы зонда были удалены на следующем этапе, что подтвердили результаты ИК-спектроскопического анализа. Конверсия пропилена на отравленном катализаторе была на уровне 0,1 %, тогда как конверсия на неотравленном катализаторе составляла около 6 %. Полученный результат позволяет сделать обоснованный вывод о том, что активные центры формируются с участием БКЦ катализатора.

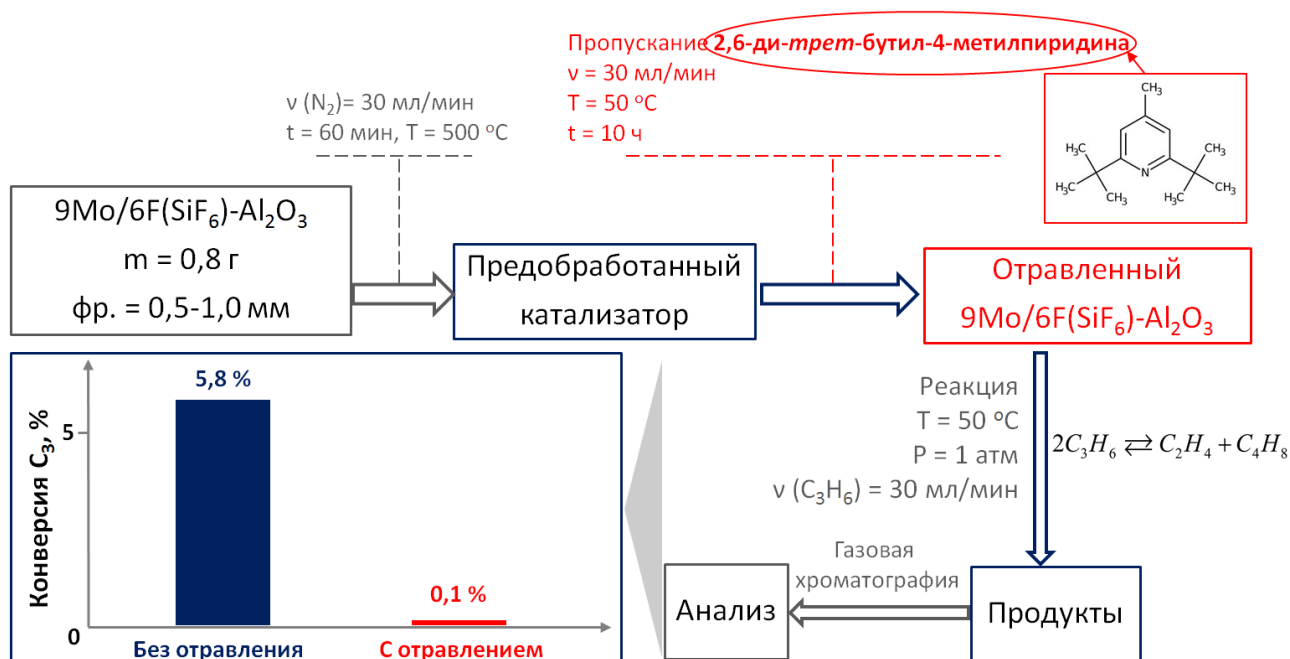


Рисунок 15. Методология проведения экспериментов по избирательному блокированию кислотных центров Брэнстеда на поверхности катализаторов

Таким образом, результаты проведённого исследования не подтверждают широко представленные в литературе механизмы образования молибден-карбеновых центров с участием кислотных центров Люиса. В то же время, полученные данные подтверждают недавно предложенный путь образования активных центров с участием брэнстедовских кислотных центров поверхности и образованием изопропоксидных фрагментов. В качестве каталитической системы, для которой определяли механизм активации пропилена, в литературных источниках, например, использовали оксид молибдена MoO_x , нанесённый на мезопористый кремнезёмный носитель со структурой SBA-15 (Рис. 16).

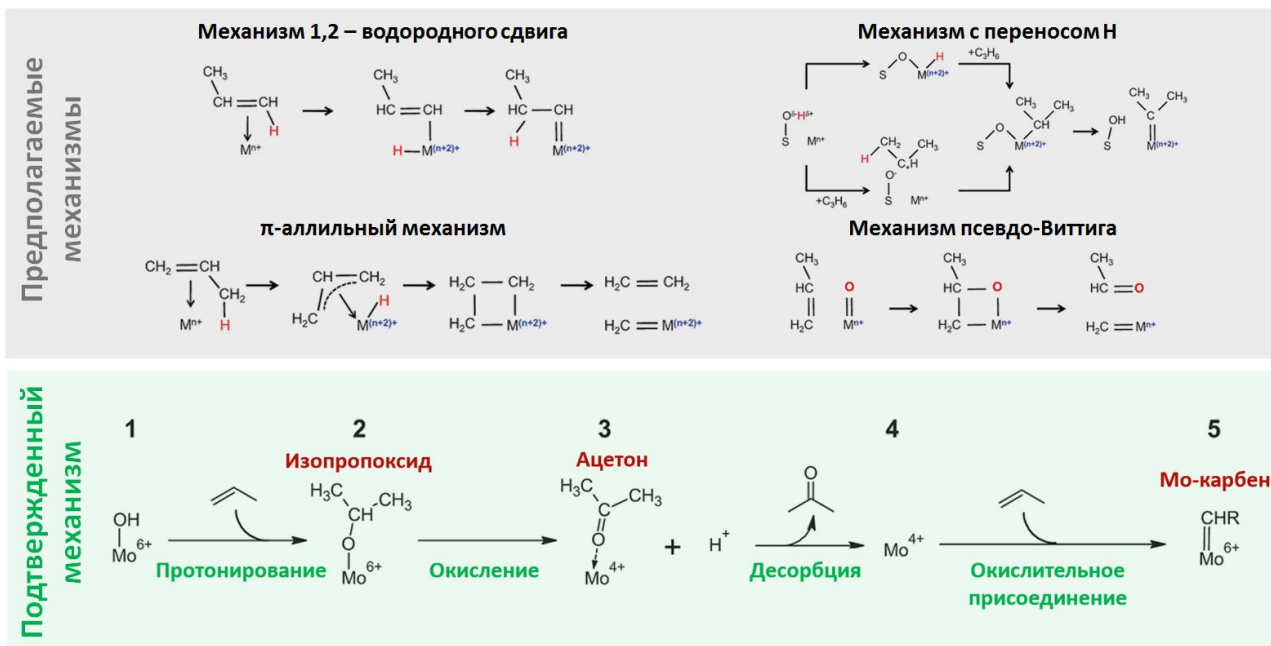


Рисунок 16. Предлагаемые в литературе механизмы образования активных в метатезисе низших олефинов молибден-карбеновых центров

Перспективы применения разработанных катализаторов в промышленности

В ходе выполнения диссертационного исследования 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. 17), что при фторировании носителя активной молибденсодержащей фазы в количестве 6 мас. % F удаётся достичь значений конверсий, предельно близких к термодинамическим, при заметно более мягких условиях, чем в промышленном процессе на вольфрамсодержащих катализаторах ($T = 260-280\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30-35\text{ атм}$).

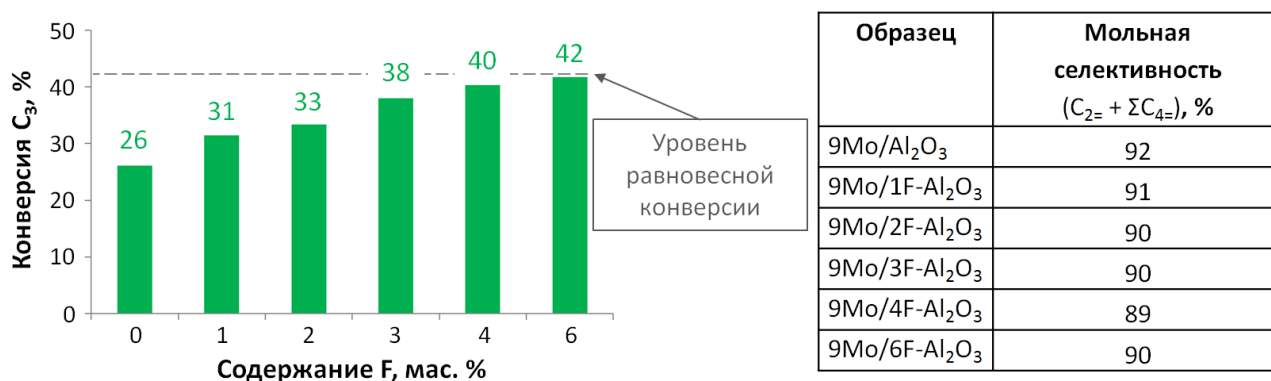


Рисунок 17. Конверсия пропилена для серии образцов $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 9\text{ атм}$, $\text{WHSV} = 1,1\text{ г/г}$ и показатели селективности по целевым продуктам метатезиса пропилена ($C_{2=} + \Sigma C_{4=}$) спустя 2 ч от начала протекания реакции

Конверсия на образце $9\text{Mo}/6\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличилась в 1,6 раза по сравнению с непромотированным катализатором при сохранении селективности по целевым продуктам на уровне 90 мол. %.

Таким образом, полученные результаты открывают широкие перспективы использования разработанных промотированных катализаторов в промышленности.

Основные результаты и выводы

- 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 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

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. Саратов. 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 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. (JIF 7,3 WoS)

3. 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. – № 3. – P. 219–225. (JIF 1,4 WoS)

Патент РФ на изобретение:

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.

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 ценные советы при подготовке 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.