

## Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов

Б. Н. Шелимов

БОРИС НИКОЛАЕВИЧ ШЕЛИМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: гетерогенный катализ.

117913 Москва, Ленинский просп., 47, ИОХ РАН, тел. (095)135-53-07, E-mail bns@ioc.ac.ru

Оксидные системы, содержащие нанесенные на носитель (закрепленные на поверхности) ионы переходных металлов, являются активными катализаторами разнообразных реакций превращения углеводородов (димеризация, олигомеризация, метатезис олефинов), гидроочистки, восстановления оксидов азота и других процессов и широко используются на практике. В качестве носителей таких катализаторов применяют инертные или малоактивные в катализе оксиды с высокоразвитой поверхностью (силикагель, оксиды алюминия, титана и др.). Обычно нанесенные катализаторы готовят путем пропитки носителя или методом ионного обмена с использованием растворов соединений переходных металлов в высших степенях окисления.

Предполагается, что активными центрами катализаторов для указанных выше реакций являются частично восстановленные ионы переходных металлов, которые образуются на стадии предварительной, обычно термической активации катализаторов в восстановительной атмосфере или непосредственно в ходе реакции в присутствии субстрата при температуре катализа. Поверхностные координационно ненасыщенные ионы переходных металлов в промежуточных степенях окисления образуют с молекулами реагентов активные поверхностные интермедиаты, что значительно ускоряет протекание каталитической реакции в целом. Однако в большинстве случаев термическое восстановление приводит к генерации широкого набора валентных состояний нанесенных ионов, многие из которых в катализе участия не принимают. Поэтому необходимым условием получения высокоактивных катализаторов является возможно более селективное восстановление нанесенных ионов до определенных промежуточных валентных состояний, способных давать при контакте с реагентами активные поверхностные интермедиаты.

В настоящей статье обсуждаются нетрадиционные методы увеличения каталитической активности нанесенных оксидных систем, основанные на селективном восстановлении ионов переходных металлов при низких температурах под действием УФ-света,  $\gamma$ -лучей и механохимической обработки в восстановительной атмосфере. Учитывая, что низкотемпературное восстановление проходит весьма селективно с образованием низкокоординированных поверхностных ионов, можно ожидать появления интересных каталитических свойств в таких системах. Кроме того, высокая степень однородности восстановленных катионов делает эти системы особенно привлекательными для выяснения тонких

деталей механизма каталитических реакций, протекание которых возможно и на термически восстановленных системах. Весьма важным является и вопрос о перспективе практического использования облученных систем, которые широко применяются в обычном «термическом» катализе.

В последние годы оксидные системы с нанесенными ионами переходных металлов и мелкими металлческими кластерами приобретают все большее значение в связи с проблемой преобразования солнечной энергии. Очевидно, что создание эффективных фотокаталитических преобразователей немислимо без детального изучения элементарных стадий фотохимических процессов, протекающих в этих системах.

### Активация оксидных катализаторов при УФ-облучении в восстановительной атмосфере

Рассмотрим предварительно структуру нанесенных оксидных систем и процессы, происходящие в них при поглощении кванта света.

В оксидных системах нанесенные ионы переходных металлов, если их концентрации невысоки (до 1—2%), как правило, хорошо диспергированы по поверхности носителя и не формируют отдельной поверхностной оксидной фазы. Ионы  $M^{n+}$  образуют специфические поверхностные комплексы (рис. 1), в которых в качестве лигандов могут выступать анионы  $O^{2-}$ , OH-группы носителя или адсорбированные молекулы (L). Исследованию спектральных и люминесцентных свойств таких комплексов посвящена серия работ, выполненных в ИОХ РАН [1—4]. Основные результаты получены для ионов  $V^{5+}$  и  $Mo^{6+}$ , нанесенных на силикагель, в меньшей степени изучены комплексы ионов  $W^{6+}$  и  $Cr^{6+}$ .

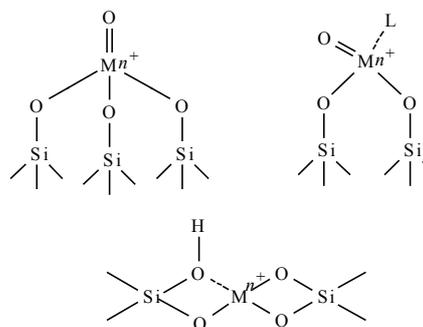
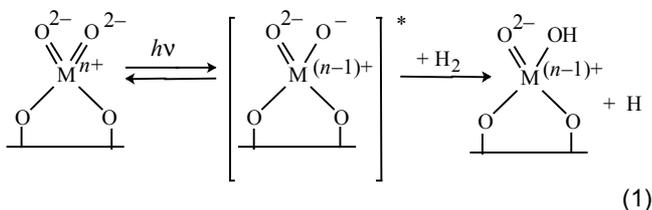


Рис. 1. Типы комплексов переходных металлов на поверхности силикагеля

В оптических спектрах систем  $M^{n+}$ /оксид имеются полосы поглощения в области  $30000\text{--}45000\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены переходами с переносом заряда между кислородными лигандами  $O^{2-}$  и ионами  $M^{n+}$ . При поглощении кванта света, энергия которого соответствует полосе переноса заряда, происходит перенос электрона с  $O^{2-}$  на  $M^{n+}$  с образованием возбужденных состояний  $[M^{(n-1)+}O^-]^*$ . Время жизни возбужденных состояний зависит от природы примесного иона и носителя. При 77К оно лежит в интервале от сотен микросекунд до нескольких десятков миллисекунд [4, 5], что позволяет отнести наблюдаемое свечение к фосфоресценции, а возбужденное состояние — к триплетному состоянию. Большое время жизни возбужденного триплетного комплекса  $[M^{(n-1)+}O^-]^*$  и наличие в нем высокореакционноспособной частицы  $O^-$  делают весьма вероятным его взаимодействие с адсорбированными или налетающими из газовой фазы молекулами при низких температурах. Эти факторы обеспечивают возможность осуществления низкотемпературного фотовосстановления нанесенных ионов переходных металлов в восстановительной среде ( $H_2$  и  $CO$ ).

Ниже приводятся результаты изучения взаимодействия возбужденных комплексов нанесенных переходных металлов с молекулами  $H_2$  и  $CO$ . В качестве объектов исследования использовали главным образом образцы силикагеля или пористого стекла «Викор», содержащие небольшие концентрации (1—2 % масс.) примесных (нанесенных) ионов  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. Основное внимание было уделено первым четырем ионам в связи с тем, что эти ионы входят в состав оксидных катализаторов, широко используемых на практике для проведения реакций метатезиса и олигомеризации олефинов, гидрирования, гидроочистки и др.

**Фотовосстановление водородом.** При УФ-облучении силикагеля с нанесенными  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$  и  $Ni^{2+}$  в атмосфере водорода при 77 или 300 К происходит частичное их восстановление. Формальный заряд восстановленных ионов на единицу меньше, чем заряд исходных ионов. Длинноволновая граница фотохимически активного света для данных ионов лежит в области  $26000\text{--}36000\text{ см}^{-1}$ , т.е. приблизительно совпадает с длинноволновыми границами перехода с переносом заряда соответствующих ионов, и вполне обоснованно можно полагать, что фотовосстановление происходит по схеме:



Анализ спектров ЭПР образующихся парамагнитных ионов [6—9] позволяет сделать заключение, что восстановленные ионы  $Mo^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Cr^{5+}$  и  $Ni^{1+}$  находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Поскольку фотовосстановление реализуется при низких температурах (77—300 К), образующиеся ионы, скорее всего, сохраняют ту же координацию, которую они имели в исходных образцах, так как какие-либо перестройки лигандного окружения при низких температурах представляются крайне маловероятными. Таким образом, фотовосста-

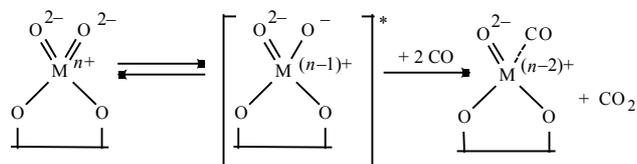
новленный ион оказывается своеобразной парамагнитной «меткой», которая позволяет получать информацию об исходном, невосстановленном ионе.

Фотовосстановление нанесенных ионов  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$  и  $Ni^{2+}$  при выборе соответствующей длины волны света протекает с высокой селективностью. Выходы фотовосстановленных ионов  $Mo^{5+}$ ,  $V^{4+}$  и  $Ni^{1+}$  могут достигать 5—30%. Ионы  $Mo^{6+}$  и  $V^{5+}$  могут подвергаться частично более глубокому восстановлению — до  $Mo^{4+}$  и  $V^{3+}$  при последовательном поглощении двух квантов света по реакциям, аналогичным (1). Ионы  $Ni^{1+}$  и  $Cr^{5+}$  к дальнейшему фотовосстановлению неспособны.

**Фотовосстановление монооксидом углерода.** Фотовосстановление ионов  $Mo^{6+}$ ,  $V^{5+}$  и  $Cr^{6+}$ , нанесенных на силикагель, в атмосфере  $CO$  при 293 К приводит к образованию ионов  $Mo^{4+}$ ,  $V^{3+}$  и  $Cr^{2+}$  или  $Cr^{4+}$ , т.е. к понижению степени окисления металлов сразу на 2 или 4 единицы [8, 10—13].

Фотовосстановление ионов  $Mo^{6+}$  и  $V^{5+}$  протекает с высокой селективностью. Из спектров ЭПР следует, что в  $Mo^{6+}/SiO_2$  и  $V^{5+}/SiO_2$  после восстановления доля ионов  $Mo^{5+}$  и  $V^{4+}$  не превышает 1—3% от общего количества восстановленных ионов. Максимальная степень фотовосстановления в атмосфере  $CO$  значительно выше, чем в случае реакции в среде водорода, и для  $Mo^{6+}/SiO_2$  приближается к 100%.

Как и при фотовосстановлении водородом, длинноволновая граница фотохимически активного света примерно соответствует красной оптической границе перехода  $O^{2-} \rightarrow M^{n+}$ . Это указывает на то, что и в данном случае реакция протекает через стадию образования возбужденного комплекса  $[M^{(n-1)+}O^-]^*$ .



Таким образом, фотовосстановление монооксидом углерода является фактически процессом двухэлектронного переноса, происходящего при поглощении одного кванта света.

#### Примеры каталитических реакций, осуществляемых на фотоактивированных катализаторах

**Дейтеро-водородный обмен.** Нами было обнаружено [14—16], что после УФ-облучения при 77 К в атмосфере  $H_2$  силикагель, содержащий нанесенные ионы  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cu^{2+}$  в небольших концентрациях (1—2 % масс.), становится активным катализатором реакции дейтеро-водородного обмена (ДВО). Реакция протекает с большими скоростями даже при 77 К (табл. 1).

Наибольшую активность в ДВО проявляют облученные системы  $Co^{2+}/SiO_2$  и  $Ni^{2+}/SiO_2$ . Реакция на этих катализаторах имеет очень низкую энергию активации (<4,1 кДж/моль). Порядок реакции по водороду в интервале давлений 60—400 Па приблизительно равен единице.

Таблица 1

Скорость дейтеро-водородного обмена  
 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HD}$   
 при 77 К на фотоактивированных катализаторах.  
 $\rho_{\text{H}_2} = 0,67$  мм рт. ст.

Катализатор	Скорость реакции, $\text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
Силикагель	Не активен
$\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2^a$	3,0
$\text{Ni}^{2+}/\text{SiO}_2^a$	2,2
$\text{Cr}^{3+}/\text{SiO}_2$	1,9
$\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$	1,5
$\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2^b$	0,6
$\text{V}^{5+}/\text{SiO}_2$	0,4
$\text{Cu}^{2+}/\text{SiO}_2$	0,3

а, б — Длинноволновая граница фотоактивации катализатора соответственно 28000 и 33000  $\text{см}^{-1}$ .

При 77 К активность облученных катализаторов при многократных последовательных впусках свежих порций смеси  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  не меняется в течение неограниченно долгого времени. Таким образом, можно полагать, что в ходе УФ-облучения образцов в атмосфере  $\text{H}_2$  происходит накопление активных, устойчивых при 77 К центров, концентрация которых существенно не меняется после прекращения облучения.

С повышением температуры каталитическая активность постепенно «отжигается», причем термическая устойчивость фотоиндуцированной активности зависит от природы примесного иона. Например, образцы  $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{SiO}_2$  сохраняют свою активность до 370—420 К, в то время как  $\text{V}^{5+}/\text{SiO}_2$  теряет ее уже при  $\approx 140$  К.

Длинноволновая граница фотоактивации катализатора дейтеро-водородного обмена приблизительно совпадает с минимальной энергией кванта УФ-света, необходимой для фотовосстановления нанесенных ионов (см. табл. 1). Это указывает на общность первич-

ного фотохимического акта, заключающегося в образовании возбужденного состояния  $[\text{M}^{(n-1)+}\text{O}]^*$ . Однако индуцирование каталитической активности непосредственно не связано с фотовосстановлением  $\text{M}^{n+}$ . Совокупность полученных данных позволяет предположить, что фотоактивация нанесенных систем обусловлена образованием термически нестабильной диамагнитной формы хемосорбированного водорода — «гидрид-ионов»  $\text{M}^{n+}\text{H}^-$ :



Эта реакция протекает параллельно с реакцией (1). Частицы  $\text{M}^{n+}\text{H}^-$  являются активными центрами процесса ДВО [15]:

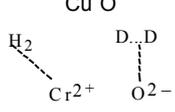
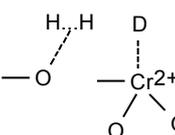


В заключение сопоставим полученные результаты с литературными данными по кинетике и механизму низкотемпературного дейтеро-водородного обмена на оксидных системах. Прежде всего следует подчеркнуть, что способностью катализировать ДВО при низких температурах (близких к 77 К) обладает весьма ограниченное количество оксидных систем. К ним относятся некоторые оксиды переходных металлов (например,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [21]), а также оксиды  $\text{MgO}$  [22],  $\text{ZnO}$  [20] после высокотемпературной обработки в вакууме, ряд нанесенных систем, содержащих ионы переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}/\text{MgO}$  [17],  $\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$  [19],  $\text{Cr}^{2+}/\text{MgO}$  [18]),  $\gamma$ -облученный силикагель с примесями  $\text{Al}^{3+}$  и алюмосиликаты [23—26]. В этом наборе ни один из катализаторов не активирован методом УФ-облучения. Таким образом, обнаруженная нами фотоиндуцированная реакция ДВО при 77 К на силикагеле с нанесенными ионами переходных металлов является единственным примером такого рода реакций.

В табл. 2 сопоставлены активности различных оксидных систем в низкотемпературной реакции ДВО и представлены модели ее активных центров. Для сравнения каталитических активностей различных систем

Таблица 2

Активность оксидных катализаторов в низкотемпературной реакции дейтеро-водородного обмена

Катализатор	Способ активации катализатора	Температура реакции, К	Удельная активность*, молек. $\text{H}_2/(\text{акт. центр} \cdot \text{с})$	Модель активного центра	Ссылка
$\text{Cu}^{2+}/\text{MgO}$	Восстановление $\text{H}_2$ при 575 К	77	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$\text{Cu}^+\text{O}^-$	[17]
$\text{Cr}^{2+}/\text{MgO}$	Восстановление $\text{H}_2$ при 1873 К	100	1,4		[18]
$\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$	Восстановление $\text{CO}$ при 623 К	100	$(1-2) \cdot 10^{-2}$		[19]
$\text{ZnO}$	Прогрев в вакууме и $\text{O}_2$ при 723 К	138	$10^{-3}-10^{-1**}$	$\text{Zn}-\text{H}$ , $\text{Zn}-\text{OH}$	[20]
$\text{V}^{5+}/\text{SiO}_2$	УФ-облучение в $\text{H}_2$ при 77 К	77	$3 \cdot 10^{-2}$	$\text{V}^{5+}\text{H}^-$	[14—16]
$\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$	То же	77	2,0	$\text{Co}^{2+}\text{H}^-$	

\* Здесь и далее число оборотов, выраженное через количество молекул субстрата, превращающихся на одном активном центре в секунду.

\*\* Концентрация активных центров неизвестна, число оборотов рассчитано в предположении, что  $N_{\text{ц}} = 10^{13}-10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

удобно использовать такой параметр, как число оборотов реакции, т.е. в данном случае число молекул водорода, обменивающихся атомами на одном активном центре за 1 с. Однако такие данные не всегда доступны, и в ряде работ активность катализаторов (точнее, скорость дейтеро-водородного обмена) выражена в единицах  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [21, 25, 26]. Поскольку число активных центров неизвестно, а количество молекул водорода в реакционном объеме, как правило, не указывается, прямое сравнение активности различных оксидных катализаторов оказывается невозможным. Тем не менее, приведенные в табл. 2 числа оборотов показывают, что рекордную активность (2,0 молек.  $\text{H}_2/\text{акт. центр} \cdot \text{с}$ ), превосходящую активность  $\text{Cr}^{2+}/\text{MgO}$  (при 100 К), имеют фотооблученные катализаторы  $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$ . Числа оборотов для облученных катализаторов  $\text{V}^{5+}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{MgO}$  после термического восстановления близки между собой. Обращает на себя внимание тот факт, что, по нашим оценкам, число оборотов для  $\text{ZnO}$  оказалось существенно меньше, чем для облученных систем, хотя модели активных центров реакции обмена в этих оксидах близки между собой.

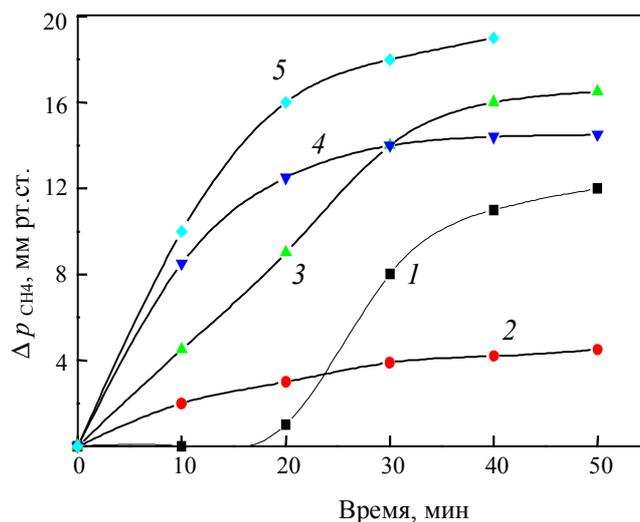
**Димеризация этилена на фотоактивированных никельсодержащих катализаторах.** Еще в 1955 г. в работе Хогана и др. [27] было обнаружено, что никельсодержащие оксиды являются хорошими катализаторами олигомеризации этилена. В дальнейшем механизм этой реакции изучался во многих работах. В настоящее время не вызывает сомнений, что ионы никеля непосредственно участвуют в формировании каталитически активных центров, однако степень окисления и координационное состояние Ni в активных центрах все еще являются предметом дискуссии.

Как упоминалось выше, в результате фотовосстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , нанесенных на  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также введенных ионным обменом в цеолит типа Y, образуются ионы  $\text{Ni}^+$ , которые детектируются методом ЭПР. Такие фотовосстановленные образцы являются хорошими катализаторами реакции димеризации этилена в бутилен, которая осуществляется в мягких условиях (при комнатной температуре) [28, 29]. Детально исследована роль ионов  $\text{Ni}^+$  в этой реакции, протекающей на частично восстановленном цеолите NiCaY, [30]. Димеризацию этилена и пропилена на катализаторе Ni/SiO<sub>2</sub> и цеолитах NiCaX изучали также в работе [31].

На невосстановленных образцах NiCaY в течение первых 10–20 мин после впуска этилена при комнатной температуре конверсия этилена не происходит (рис. 2), т. е. наблюдается период индукции. На предварительно активированных термическим восстановлением или фотовосстановлением образцах NiCaY, содержащих  $\text{Ni}^+$ , димеризация этилена при комнатной температуре начинается сразу, причем ее начальная скорость зависит от продолжительности предварительного фотовосстановления (см. рис. 2).

Каталитическая активность окисленного и термически восстановленного образцов NiCaY, как видно из рис. 2, довольно быстро уменьшается, в то время как фотовосстановленные образцы проявляют гораздо большую стабильность. Активность фотовосстановленных образцов может быть регенерирована до исходного уровня путем десорбции продуктов реакции при 370–420 К.

Селективность димеризации этилена (выход бутилена) на фотовосстановленных образцах NiCaY в 5–7 раз выше, чем на термически восстановленном никельсодержащем цеолите. Эта разница, по-видимому, обусловлена присутствием в термовосстановленном ката-

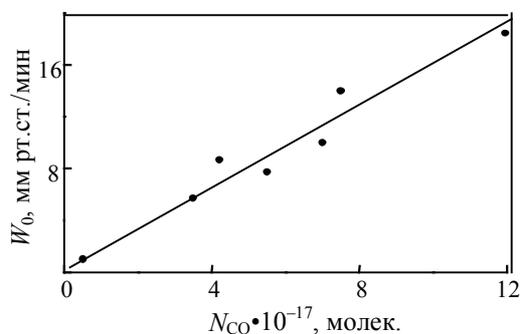


**Рис. 2. Кинетические кривые димеризации этилена на цеолитных катализаторах NiCaY.**

Катализаторы: невосстановленный NiCaY (1), фотовосстановленный в  $\text{H}_2$  при 77 К в течение 0,5 ч (2), 2 ч (3) и 5 ч (5), фотовосстановленный в  $\text{H}_2$  при 473 К, 2 ч (4). Начальное давление  $\text{C}_2\text{H}_4$  65–70 мм рт. ст., объем реакционной системы  $543 \text{ см}^3$ , масса катализатора 3 г

лизаторе NiCaY большего количества брэнстедовских кислотных центров, необходимых для сохранения электронейтральности решетки цеолита, на которых легко осуществляется олигомеризация олефинов [32]. При термическом восстановлении в атмосфере  $\text{H}_2$  наряду с ионами  $\text{Ni}^+$  формируется фаза металлического никеля. Фотовосстановление протекает гораздо более селективно, фаза  $\text{Ni}^0$  не образуется, вследствие чего выход бутилена значительно повышается.

Найдена корреляция между начальной скоростью конверсии этилена на фотовосстановленном цеолите NiCaY и количеством ионов  $\text{Ni}^+$  в образце катализатора [29, 30] (рис. 3). Линейная зависимость на рис. 3 в широком интервале  $N_{\text{CO}}$ , а значит и концентраций  $\text{Ni}^+$ , позволяет сделать вывод о том, что ионы  $\text{Ni}^+$  принимают непосредственное участие в формировании активных центров или являются предшественниками таких центров.



**Рис. 3. Зависимость начальной скорости конверсии этилена от содержания ионов  $\text{Ni}^+$  в фотовосстановленном цеолите NiCaY**

За количество  $\text{Ni}^+$  принимали измеряемое число молекул CO, десорбирующихся с поверхности катализатора при 300–400 К после его контакта с CO при комнатной температуре

Активность катализаторов Mo/SiO<sub>2</sub> в реакции метатезиса пропилена при 300 К

Содержание Mo, % масс.	Условия активации катализатора	Начальное давление C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , мм рт. ст.	Удельная активность, молек. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /(ат. Мо•с)	Ссылка
1,0	Фотовосстановление в СО при 300 К	85	0,42	[40]
1,0	Фотовосстановление в СО + обработка циклопропаном при 300 К	157	5,05	[43, 44]
0,1	То же	150	12,8	[43,44]
2,5	Фотовосстановление в CH <sub>4</sub> при 300 К	250	>1	[48]
1,0	Фотовосстановление в H <sub>2</sub> при 300 К	84	0,16	[40]
1,0	Термическое восстановление в H <sub>2</sub> при 773 К	48	0,003	[40]
		120*	0,007	[36]
1,0	Термическое восстановление в СО при 773 К	64	0,06	[40]

\* Реакция при 363 К.

**Метатезис олефинов.** Реакция метатезиса (диспропорционирование) олефинов



открытая Бэнксом и Бейли в 60-х годах [33], представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Каталитический метатезис является одним из немногих примеров процессов, протекающих по цепному механизму с участием карбеновых интермедиатов. Эта реакция позволяет получать технически важные олефины и полиолефины, а также широкий круг функциональных производных органических соединений. Ряд процессов подобного типа реализован в промышленном масштабе.

В качестве гетерогенных катализаторов метатезиса олефинов обычно используются нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> оксиды Mo, W или Re. Среди них наибольшей активностью обладают катализаторы Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид вольфрама на кремнеземе ведет реакцию метатезиса лишь при высоких температурах и его главное преимущество заключается в стабильности и малой чувствительности к каталитическим ядам.

*Катализаторы Mo/SiO<sub>2</sub>, фотоактивированные в атмосфере монооксида углерода и водорода.* Невосстановленные катализаторы Mo<sup>6+</sup>/SiO<sub>2</sub> малоактивны в реакциях метатезиса. Их заметная активность наблюдается только при довольно высоких температурах (673—773 К) [34, 35]. Предварительное восстановление Mo<sup>6+</sup>/SiO<sub>2</sub> в среде H<sub>2</sub>, СО или пропилене приводит к увеличению активности и снижению температуры реакции [36—39]. Предполагается, что при этом происходит частичное восстановление Mo<sup>6+</sup> до промежуточных степеней окисления и образуются активные поверхностные комплексы. В связи с этим возникает вопрос о степени окисления Mo, входящего в состав активных центров реакции метатезиса.

Однозначно ответить на этот вопрос в случае катализаторов Mo/SiO<sub>2</sub>, получаемых методом пропитки с последующей термической обработкой, трудно, так как высокотемпературное восстановление происходит не селективно и приводит к образованию ионов молибдена в различных валентных и координационных состояниях. В рамках этой проблемы представлялось целесообразным изучить закономерности реакции метатезиса

на фотовосстановленных образцах Mo/SiO<sub>2</sub>, поскольку фотовосстановление позволяет селективно получать ионы Mo в определенном валентном состоянии.

После фотовосстановления Mo/SiO<sub>2</sub> (1% масс.) в атмосфере СО при 300 К, т.е. в условиях, когда образуются в высокой концентрации ионы Mo<sup>4+</sup>, система приобретает высокую активность в реакции метатезиса пропилена при комнатной температуре [40]. В табл. 3 сопоставлены активности каталитической системы Mo/SiO<sub>2</sub>, активированной различными методами.

Данные табл. 3 показывают, что активность фотовосстановленных в среде СО и H<sub>2</sub> катализаторов значительно превосходит активность системы Mo/SiO<sub>2</sub>, активированной термическим восстановлением в СО или H<sub>2</sub>. При фотовосстановлении достигаются достаточно высокие концентрации ионов Mo<sup>4+</sup>, играющих роль предшественников активных центров реакции метатезиса. Участие этих ионов в метатезисе наглядно подтверждается экспериментом (рис. 4), в котором было установлено, что для фотовосстановленных образцов числа оборотов в пересчете на 1 ион Mo<sup>4+</sup> остаются практически постоянными при почти 10-кратном изменении концентрации Mo<sup>4+</sup> в образце. Другие доказательства связи активности с наличием ионов Mo<sup>4+</sup> в катализаторах можно найти в работе [40].

Позднее в наших работах [41—45] было показано, что дополнительная обработка циклопропаном фотовосстановленных в СО образцов Mo<sup>4+</sup>/SiO<sub>2</sub> дает эффект

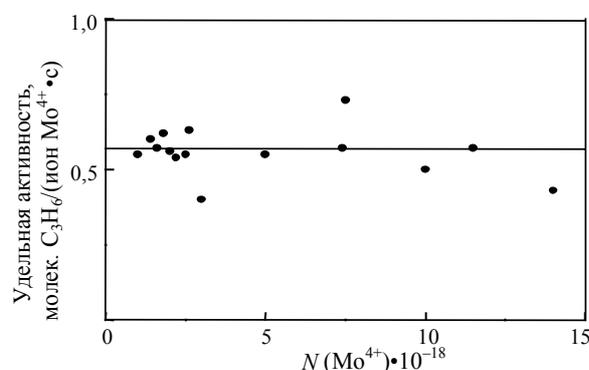


Рис. 4. Удельная активность фотовосстановленных катализаторов Mo<sup>4+</sup>/SiO<sub>2</sub> в метатезисе пропилена (300 К) при различных количествах ионов Mo<sup>4+</sup> в катализаторе

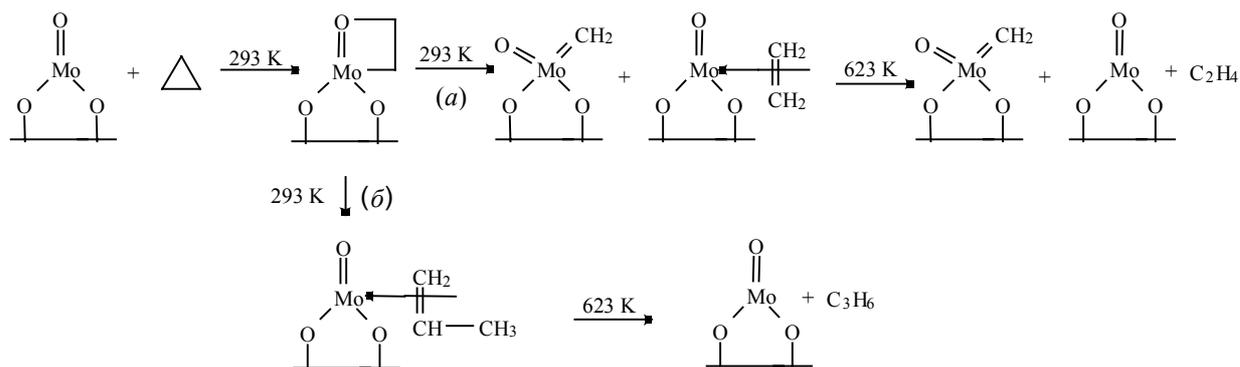


Схема 1. Взаимодействие циклопропана с ионами  $\text{Mo}^{4+}$  в фотовосстановленной системе  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$

резкого увеличения их активности в реакции метатезиса пропилена и других олефинов. Чтобы разобраться в механизме этого явления, проведено детальное спектроскопическое и масс-спектрометрическое исследование хемосорбции циклопропана на фотовосстановленных образцах.

Хемосорбция циклопропана на ионах  $\text{Mo}^{4+}$  происходит уже при 293 К и приводит к раскрытию циклопропанового кольца и образованию Мо-циклобутановых комплексов (схема 1). Большая часть этих комплексов распадается с образованием карбеновых комплексов  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , причем последний хемосорбируется на соседних ионах  $\text{Mo}^{4+}$ , образуя  $\pi$ -комплексы (путь а). При прогреве в вакууме при 623 К этилен десорбируется в газовую фазу, в то время как карбены  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  остаются на поверхности и их концентрация почти не меняется. Меньшая часть циклобутановых комплексов молибдена изомеризуется при 293 К в  $\pi$ -комплексы, которые при 623 К разлагаются с выделением пропилена (путь б).

Схема 1 подтверждается анализом продуктов термодесорбции, которые в основном состоят из этилена ( $\approx 95\%$ ), а также ИК-спектроскопическими измерениями системы  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  в области валентных колебаний С–Н и

С–D (рис. 5). После хемосорбции циклопропана при 293 К на фотовосстановленном образце  $\text{Mo}^{4+}/\text{SiO}_2$  наблюдается довольно сложный спектр (рис. 5 б), который представляет собой суперпозицию спектров нескольких типов поверхностных частиц (карбенов, Мо-циклобутанов,  $\pi$ -комплексов). Спектр, полученный после вакуумной термообработки катализатора при 623 К, состоит всего лишь из двух полос поглощения при 3080 и 2945  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5в), которые могут быть отнесены соответственно к симметричному и антисимметричному С–Н колебаниям карбенового комплекса  $\text{Mo}=\text{CH}_2$ . Идентификация карбена  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  подтверждается в опытах с дейтерированным этиленом  $\text{C}_2\text{D}_4$ . После впуска  $\text{C}_2\text{D}_4$  при 293 К полосы поглощения карбеновых комплексов  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  исчезают, а в области валентных С–D колебаний появляются две новые полосы, принадлежащие  $\text{Mo}=\text{CD}_2$  (рис. 5г). Этот эффект объясняется так называемым непродуктивным метатезисом этилена



После откачки  $\text{C}_2\text{D}_4$  и впуска  $\text{C}_2\text{H}_4$  полосы поглощения комплексов  $\text{Mo}=\text{CD}_2$  исчезают, а полосы поглощения  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  появляются вновь (рис. 5д).

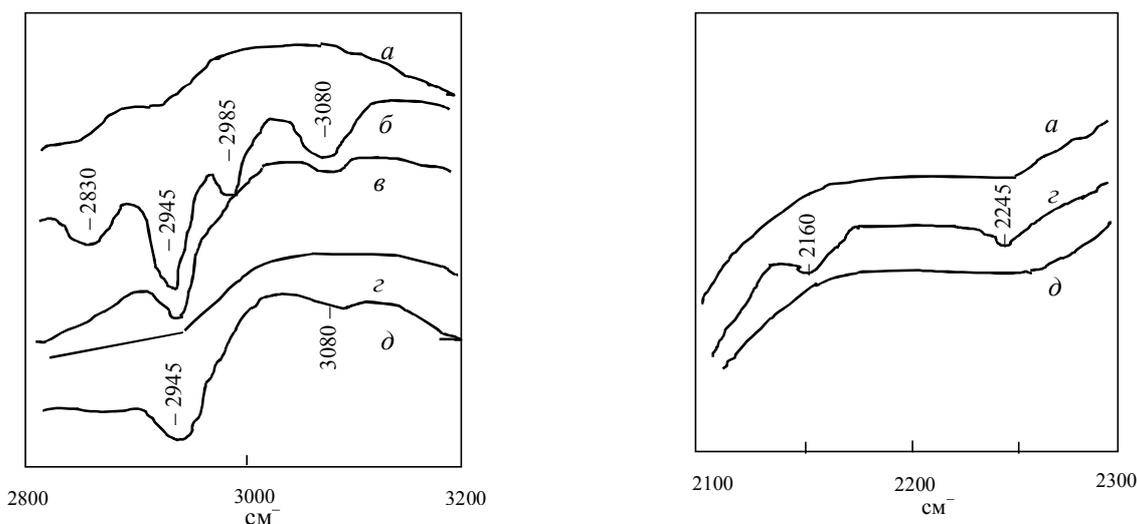


Рис. 5. ИК-спектры диффузного рассеяния катализатора  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$ , зарегистрированные на стадиях его контакта с циклопропаном (см. схему 1) и этиленом:

а — фотовосстановленный в  $\text{CO}$   $\text{Mo}^{4+}/\text{SiO}_2$ ; б — после адсорбции циклопропана на образце а и откачки при 293 К; в — после откачки образца б при 623 К; г — после впуска  $\text{C}_2\text{D}_4$  на образец в; д — после впуска  $\text{C}_2\text{H}_4$  на образец г



Катализаторы  $\text{Mo/SiO}_2$ , фотоактивированные в присутствии алканов. Описанный выше способ предварительной активации  $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$  по существу сводится к двухстадийному синтезу Мо-карбеновых комплексов на поверхности силикагеля. Нами разработан метод синтеза этих комплексов, осуществляемый в одну стадию путем УФ-облучения  $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$  в присутствии алканов [48].

Оказалось, что на образцах 2,5%  $\text{Mo/SiO}_2$ , УФ-облученных в атмосфере метана в течение 6 ч, метатезис пропилена при 293 К идет с очень высокой скоростью. Точно измерить скорость реакции невозможно ввиду диффузионных затруднений. Приблизительные оценки показывают, что начальные числа оборотов в метатезисе составляют более 1 молек.  $\text{C}_3\text{H}_6/(\text{ат. Мо}\cdot\text{с})$ . Это заметно больше, чем для катализаторов, активированных фотовосстановлением в атмосфере  $\text{CO}$ , но существенно меньше, чем для образцов, дополнительно обработанных циклопропаном (см. табл. 3).

Из исследованных катализаторов  $\text{Mo/SiO}_2$ , фотовосстановленных в атмосфере алканов, наибольшей производительностью в жидкофазном метатезисе 1-гексена обладают катализаторы, облученные в течение 8,5 ч в *n*-бутане и *изо*-бутане (табл. 5). Несколько менее активны образцы, полученные при облучении в течение 6 ч в метане и *n*-бутане, хотя различие не очень велико. Производительность катализаторов, фотоактивированных в  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , довольно высокая, однако она существенно ниже производительности  $\text{Mo/SiO}_2$ , активированного фотовосстановлением в  $\text{CO}$  с последующей обработкой циклопропаном (3300 моль  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{моль Мо}$  [42]). Селективность по основному продукту метатезиса 1-гексена — 5-деценолу во всех опытах была близка к 100%.

Установлено также, что катализаторы, фотоактивированные в атмосфере алканов, сохраняют производительность, если хранить их в вакууме при комнатной температуре.

Экспериментальные данные не оставляют сомнения в том, что в ходе предварительного УФ-облучения  $\text{Mo/SiO}_2$  в атмосфере алканов образуются поверхностные карбеновые комплексы  $\text{Mo}=\text{CH}_2$ . К сожалению, охарактеризовать эти центры спектроскопическими методами в случае использования данного способа активации катализаторов оказалось сложнее, чем при фотовосстановлении в  $\text{CO}$  с последующей обработкой циклопропаном из-за более низкой селективности образования карбеновых комплексов и генерации разнообразных Мо-содержащих частиц на поверхности.

На основании полученных данных нами предложена схема процессов, протекающих при УФ-облучении  $\text{Mo/SiO}_2$  в атмосфере метана [48] (схема 2).

Как показано нами в [49], начальной фотоиндуцированной стадией процесса восстановления ионов  $\text{Mo}^{6+}$  является взаимодействие возбужденных короткоживущих комплексов 1 с

Производительность катализаторов  $\text{Mo/SiO}_2$ , УФ-активированных в присутствии алканов, в жидкофазном метатезисе 1-гексена

Алкан	Время облучения, ч	Конверсия $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , %	Производительность, моль $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{моль Мо}$
$\text{CH}_4$	6	34	769
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	8,5	62	1030
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ + прогрев в вакууме при 573К	6	42	1030
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	8,5	34	816

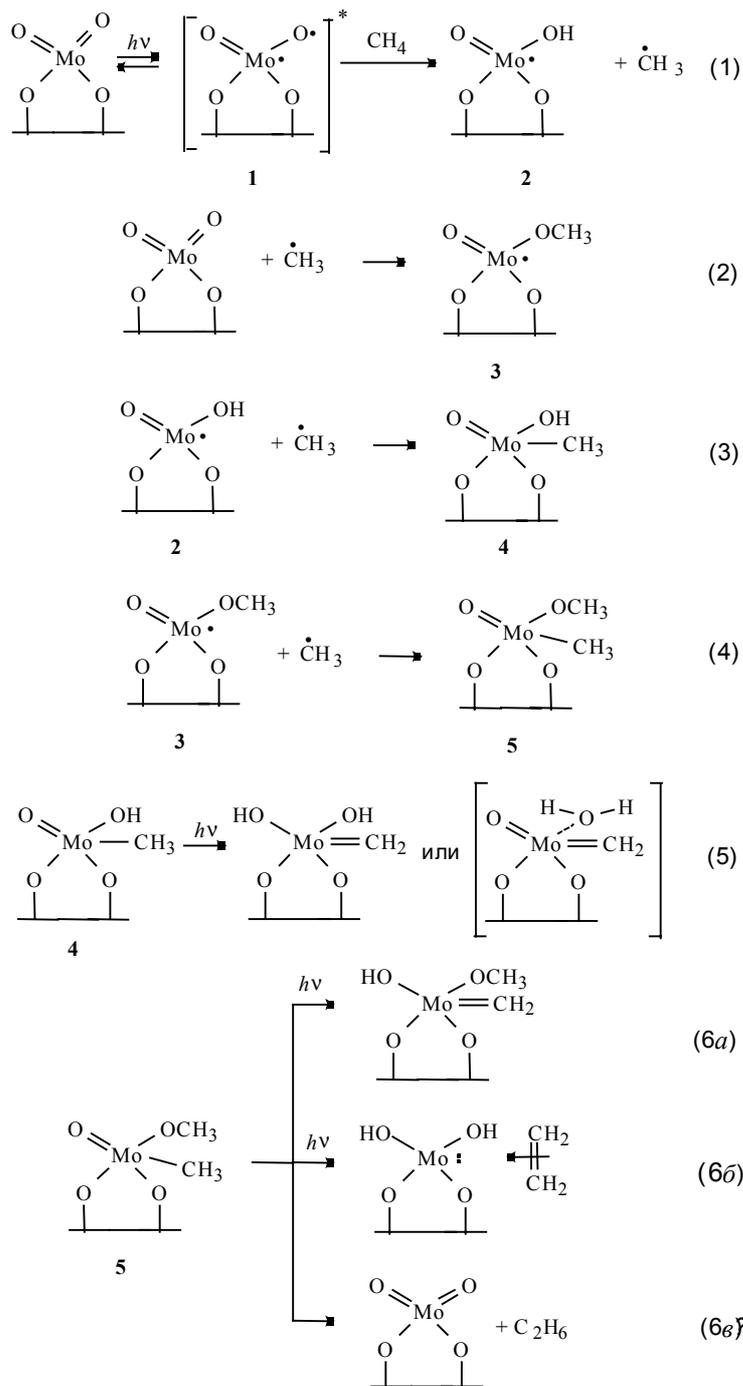


Схема 2. Процессы, протекающие при УФ-облучении системы  $\text{Mo/SiO}_2$  в присутствии метана

метаном с образованием комплекса **2** и радикала  $\cdot\text{CH}_3$  (реакция (1)). Метильный радикал способен присоединяться к кислороду двойной связи  $\text{Mo}=\text{O}$  с образованием комплекса **3**, реакция (2). Отметим, что атом молибдена в комплексах **2** и **3** является формально пятивалентным. Накопление в образцах ионов  $\text{Mo}^{5+}$  было зафиксировано методами ЭПР и ИК-спектроскопии.

Принципиально важным моментом (который не был учтен нами в [48]) является возможность образования связи  $\text{Mo}-\text{C}$  при взаимодействии пятивалентного молибдена в комплексах **2** и **3** с радикалом  $\cdot\text{CH}_3$ , реакции (3) и (4). Эти процессы рекомбинации двух радикальных центров представляются весьма вероятными и скорее всего они протекают без энергии активации. Реакции (3) и (4) являются ключевыми для понимания механизма образования карбеновых центров при фотооблучении системы  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  в присутствии алканов.

Образование  $\text{Mo}$ -карбеновых комплексов может происходить по реакциям (5) и (6а), которые, по существу, являются реакциями изомеризации комплексов **4** и **5** с переносом протона. По-видимому, для их осуществления необходимо поглощение кванта света. Поэтому образование карбеновых центров в заметной степени происходит только после накопления в системе комплексов **4** и **5**, т.е. после длительного облучения образцов.

Параллельно с реакцией (6а) комплекс **5** может, по-видимому, фотоизомеризоваться в  $\pi$ -комплекс с этиленом (реакция (6б)), который был идентифицирован по УФ-спектрам. При нагревании облученных образцов до 573 К  $\pi$ -комплекс распадается, и в газовую фазу выделяются этилен и этан. Этан образуется при термическом распаде комплекса **5** по реакции (6в). Возможно также, что комплекс **5** частично изомеризуется в  $\text{Mo}$ -карбен по реакции (6а) и при нагревании. Этим объясняется эффект увеличения активности облученных образцов в метатезисе 1-гексена после прогрева облученного в  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  образца в вакууме при 573 К (см. табл. 5).

Схема 2 записана для случая фотовосстановления в среде  $\text{CH}_4$ , однако она может быть легко экстраполирована и для процесса в присутствии других алканов. Естественно, в этом случае должны получаться карбеновые и  $\pi$ -комплексы более сложного строения.

#### **Активация катализаторов при $\gamma$ -облучении в присутствии $\text{CO}$ и алканов. Катализаторы метатезиса олефинов**

Метод фотоактивации молибден-силикагелевых катализаторов метатезиса олефинов оказался неэффективным применительно к оксидным катализаторам, содержащим ионы рения и вольфрама. Причина этого, скорее всего, заключается в том, что фотовосстановление  $\text{Re}^{7+}$  и  $\text{W}^{6+}$  в атмосфере  $\text{CO}$  или алканов протекает весьма незначительно или даже вообще не осуществляется вследствие быстрой дезактивации возбужденных комплексов с переносом заряда  $[\text{M}^{n+} \dots \text{O}]^+$ , образующихся при поглощении кванта света. Ситуация, однако, в корне меняется, если вместо УФ-облучения проводить обработку  $\gamma$ -лучами ( $^{60}\text{Co}$ ) при комнатной температуре  $\text{Re}$ - и  $\text{W}$ -содержащих катализаторов в атмосфере  $\text{CO}$  или алканов. В этом случае на поверхности катализаторов накапливаются ионы переходных металлов в пони-

женных степенях окисления, которые способны играть роль активных центров или их предшественников в метатезисе олефинов.

Впервые возможность использования  $\gamma$ -излучения для активации системы  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  показана в нашей работе [50]. Позднее было проведено более детальное исследование радиационной активации  $\text{Re}$ -,  $\text{W}$ - и  $\text{Mo}$ -содержащих катализаторов [51—53].

В табл. 6 представлены результаты измерения активности  $\gamma$ -облученных  $\text{Re}$  и  $\text{Mo}$ -содержащих катализаторов в реакции метатезиса пропилена. Каталитическая активность  $\text{Re}$ -образцов,  $\gamma$ -активированных в  $\text{CH}_4$  или  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , примерно на порядок больше активности необлученных катализаторов. Отметим, что при хранении облученных образцов при комнатной температуре в течение неограниченно долгого времени их активность остается неизменной.  $\gamma$ -Облучение в среде  $\text{CO}$  несколько снижает каталитическую активность (образец 4), но после обработки циклопропаном она резко возрастает.

Активность  $\gamma$ -облученных  $\text{Re}$ -катализаторов уменьшается по мере протекания реакции. Поэтому при повторном впуске пропилена на образец число оборотов заметно ниже по сравнению с первым впуском. Однако после прогрева образца в вакууме при 423 К его активность возрастает почти до исходной величины (образец 3). Вероятно, постепенное снижение активности связано с адсорбцией побочных продуктов метатезиса на поверхности, которые блокируют активные центры.

Активность  $\text{Re}$ -катализаторов после термической активации в  $\text{CO}$  или  $\text{H}_2$  заметно ниже, чем  $\gamma$ -облученных катализаторов (образцы 5 и 9).

Обработка циклопропаном  $\gamma$ -облученных образцов  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к значительному увеличению их каталитической активности. Это, несомненно, указывает на образование поверхностных рений-карбеновых комплексов.

Образцы  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  после предварительной термовакуумной обработки не проявляют измеримой активности в метатезисе даже при повышенных температурах (до 573 К). Термически восстановленные в среде  $\text{H}_2$  образцы имеют весьма низкую активность при 573 К, измерить которую в условиях наших экспериментов не представлялось возможным.

$\gamma$ -Облучение  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  в атмосфере  $\text{CH}_4$  приводит к появлению вполне измеримой активности в метатезисе уже при комнатной температуре (образец 10). Удельная активность этого образца сопоставима (всего лишь в 3—5 раз меньше) с активностью одного из наиболее активных катализаторов метатезиса  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , активированного  $\gamma$ -облучением в  $\text{CH}_4$  [51]. Повторное  $\gamma$ -облучение в  $\text{CH}_4$  дезактивированных образцов  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  после обработки в кислороде при 923 К практически полностью восстанавливает их первоначальную активность (образец 11).

Удельная активность  $\gamma$ -облученных катализаторов  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  не изменяется, если они хранятся в вакууме. Вместе с тем, после выдержки в кислороде при 293 К их активность резко снижается. Кроме того, активные центры  $\gamma$ -облученных  $\text{W}$ -содержащих

Таблица 6

Каталитическая активность  $\gamma$ -облученных Re- и W-катализаторов в метатезисе пропилена $p_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 44$  мм рт. ст., доза  $\gamma$ -облучения 100 Мрад

Катализатор	№ образца	Обработка катализатора	Температура реакции, К	Удельная активность $\cdot 10^3$ , молек. $\text{C}_3\text{H}_6$ ат. $\text{Re(W)} \cdot \text{с}$
6% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1	Без обработки	293	7,5
	2	$\gamma$ -Облучение в $\text{CH}_4$ , откачка при 293 К	293	100
	3	$\gamma$ -Облучение в <i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , откачка при 493 К	293	95
		Повторный впуск $\text{C}_3\text{H}_6$ после проведения реакции в течение 1 ч	293	5,5
		После откачки при 423 К, 1 ч	293	75
	4	$\gamma$ -Облучение в $\text{CO}$ , откачка при 293 К	293	3,8
		Обработка циклопропаном при 293 К	293	42
	5	Термовосстановление в $\text{CO}$ при 673 К, 1ч	293	12
Обработка циклопропаном при 293 К		293	12	
6% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$	6	Без обработки	293	1,2
	7	$\gamma$ -Облучение в $\text{CH}_4$ , откачка при 293 К	293	140
	8	$\gamma$ -Облучение в $\text{CO}$ , откачка при 493 К, обработка циклопропаном при 293 К	293	95
	9	Термовосстановление в $\text{CO}$ при 623 К, 0,5 ч	293	1,8
3% $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$	10	$\gamma$ -Облучение в $\text{CH}_4$ , откачка при 293 К	293	2,9
	11	Прогрев образца 1 в $\text{O}_2$ при 923 К, повторное $\gamma$ -облучение в $\text{CH}_4$ , откачка при 293 К	293	2,7
	12	$\gamma$ -Облучение в $\text{CO}$ , откачка при 293 К	423	220
	13	Обработка образца 3 циклопропаном при 293 К	423	200
	14	$\gamma$ -Облучение в $\text{CO}$ , откачка при 423 К	423	160
	15	Обработка образца 5 циклопропаном при 293 К	423	300
3% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	16	$\gamma$ -Облучение в $\text{CH}_4$ , откачка при 293 К	423	18
	17	То же	493	72
	18	$\gamma$ -Облучение в $\text{CO}$ , откачка при 423 К	423	14
	19	То же	493	580

Таблица 7

## Характеристики активированных Мо- и Ре-содержащих катализаторов в жидкофазном метатезисе 1-гексена при 293 К

Доза  $\gamma$ -облучения 100 Мрад

№ образца	Обработка катализатора	Начальное соотношение в реакции $C_6H_{12}/Mo(Re)$ , моль/моль	Время реакции, ч	Конверсия $C_6H_{12}$ , %	Селективность по $C_{10}$ , %	Производительность, моль $C_6H_{12}$ / моль $Mo(Re)$
<b><math>MoO_3/SiO_2</math></b>						
1	$\gamma$ -Облучение в $CH_4$	1290	До полного завершения реакции	36		690
2	$\gamma$ -Облучение в $C_4H_{10}$	1630	То же	59		1213
3	$\gamma$ -Облучение в $C_4H_{10}$ , прогрев в вакууме (573 К, 15 мин)	1590	-«-	61		1206
4	$\gamma$ -Облучение в $C_4H_{10}$ , прогрев в вакууме (573 К, 15 мин), экспозиция в $O_2$ при 293 К (2,8 мм рт.ст., 15 мин)	1000	-«-	37		543
5	$\gamma$ -Облучение в $C_4H_{10}$ , прогрев в вакууме (573 К, 15 мин) экспозиция в $O_2$ при 293 К (40 мм рт.ст., 5 мин)	1150	-«-	0,5		12
6	Механохимическая обработка в $CH_4 + He$	5600	-«-	5		285
<b>6% <math>Re_2O_7/Al_2O_3 \cdot SiO_2</math></b>						
7	$\gamma$ -Облучение в $CO$ , откачка при 293 К, адсорбция циклопропана при 293 К	2000—3000	48	42,1	90,2	1130
8	$\gamma$ -Облучение в $CH_4$ , откачка при 293 К	2000—3000	1 48	46,1 81,8	94,2 66,7	1150 1710
9	$\gamma$ -Облучение в $C_4H_{10}$ , откачка при 293 К	2000—3000	1	27	96,1	920
<b>3% <math>Re_2O_7/Al_2O_3 \cdot SiO_2</math></b>						
10	$\gamma$ -Облучение в $CH_4$ , откачка при 293 К	2000—3000	1 48	30,3 66,6	94,5 76,3	1600 2740
<b>6% <math>Re_2O_7/Al_2O_3</math></b>						
11	$\gamma$ -Облучение в $CH_4$ , откачка при 293 К	2000—3000	1 24*	58,8 52,0	98,6 98,5	1050 2000
12	$\gamma$ -Облучение в $CO$ , откачка при 423 К, адсорбция циклопропана при 293 К	2000—3000	1 24*	46,0 40,6	98,6 98,5	1050 1860

\* Добавлено еще 10 см<sup>3</sup> 1-гексена.\*\* Повторное  $\gamma$ -облучение после прогрева в  $O_2$  и в вакууме при 823 К.

катализаторов термически неустойчивы и при температурах  $\geq 573\text{K}$  необратимо теряют свою активность. Отметим, что примерно такая же закономерность наблюдается и для  $\gamma$ -облученных Re-содержащих катализаторов [51].

$\gamma$ -Облучение в среде CO также индуцирует активность  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  в метатезисе пропилена при 423 K (образец 12). Как и в случае систем  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  [51], обнаруживается эффект увеличения активности катализатора  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\gamma$ -облученного в среде монооксида углерода после обработки циклопропаном (образец 15). Однако этот эффект существенно меньше, чем для  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (увеличение активности всего в два раза), и он проявляется только для образцов, предварительно вакуумированных при 423 K (ср. образцы 13 и 15). Это связано, по-видимому, с тем, что при вакуумировании при повышенной температуре с поверхности удаляются адсорбированные молекулы CO и/или продукты радиолитического распада, и последующая хемосорбция циклопропана приводит к наблюдаемому эффекту. Как и в случае Re-катализаторов, можно предположить, что при обработке W-катализаторов циклопропаном образуются вольфрам-карбеновые активные центры.

Что касается системы  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , то после  $\gamma$ -облучения в атмосфере метана или CO она также проявляет активность в метатезисе пропилена. Однако скорость этой реакции в сопоставимых условиях приблизительно на порядок ниже, чем реакции на  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . Очевидно, природа носителя в случае W-содержащих катализаторов существенно влияет на формирование и на концентрацию образующихся при  $\gamma$ -облучении активных центров метатезиса.

Высокую активность в метатезисе пропилена при 293 K показали образцы  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , активированные  $\gamma$ -облучением в атмосфере метана или *n*-бутана. Из-за диффузионных затруднений удельная каталитическая активность таких образцов не определялась. Более детально эти системы были изучены в жидкофазной реакции метатезиса 1-гексена (табл. 7).

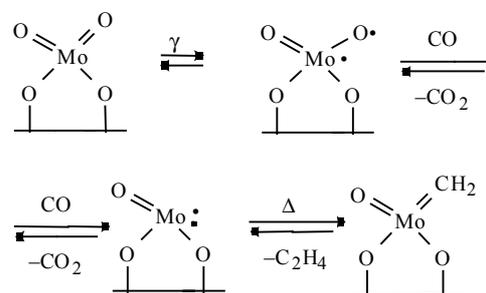
Наибольшей производительностью обладает катализатор,  $\gamma$ -активированный в *n*-бутане (образец 2). Образец, облученный в  $\text{CH}_4$ , менее активен. Производительность катализаторов, активированных  $\gamma$ -облучением в метане и бутане, приблизительно такая же, как и образцов  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , УФ-облученных в атмосфере этих алканов (769 и 1030 моль  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ /моль Mo, соответственно, см. табл. 5). Селективность по основному продукту метатезиса 1-гексена — 5-децену близка к 100%.

Прогрев  $\gamma$ -облученного в бутане образца 3 в вакууме при 573 K не приводит к значительному снижению его продуктивности в метатезисе, что свидетельствует об устойчивости активных центров при этой температуре. Экспозиция же в кислороде вызывает существенное снижение производительности катализаторов (см. образцы  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  4 и 5). Для всех исследованных Re-содержащих катализаторов, активированных  $\gamma$ -облучением в CO и алканах, производительность в жидкофазном метатезисе 1-гексена попадает в интервал от 1000 до 2700 моль  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ /моль Re независимо от процедуры активации (см. табл. 7). Сравнение с литературными данными показывает, что производительность  $\gamma$ -облученных ренийевых катализаторов не уступает производительности катализаторов, активированных традиционным методом — обработкой металлоорганическими промоторами. Например, максимальная производительность нанесенного ацетилцетоната рения — ката-

лизатора 2,8%  $\text{Re}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированного  $\text{Pb}(\text{Et})_4$ , в метатезисе 1-гексена при 323 K и соотношении олефин/Re = 5000 равна 1460 моль  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  / моль Re [54].

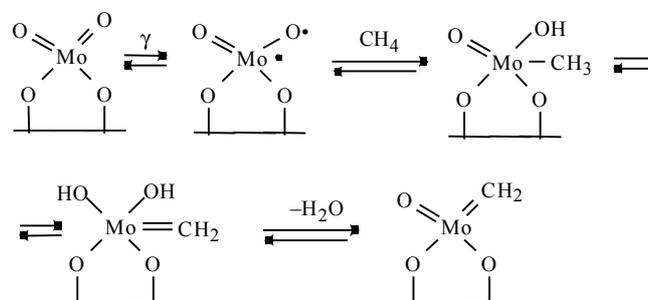
Селективность по  $\text{C}_{10}$  (5-децену) существенно зависит от времени контакта катализатора с субстратом. Она выше 94% при малых временах контакта (1 ч), а при больших временах (24—48 ч) селективность по  $\text{C}_{10}$  для  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  заметно уменьшается. По-видимому, это связано со сдвигом двойной связи в олефинах, который катализируется кислотными центрами носителя. Образующиеся при этом продукты вступают затем в реакцию метатезиса и дают набор олефинов от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{11}$ .

Образование при  $\gamma$ -облучении катализаторов в атмосфере CO и алканов ионов Re, W и Mo в пониженных степенях окисления подтверждается данными УФ- и ИК-спектроскопии. Гипотетический механизм радиационного восстановления поверхностных ионов (на примере Mo) в атмосфере CO в присутствии циклопропана можно представить следующим образом:



Энергия  $\gamma$ -квантов в основном поглощается носителем ( $\text{SiO}_2$ ) и далее переносится на поверхностные структуры Mo. Возбужденный комплекс с переносом заряда, который генерируется в этом процессе, реагирует с CO с образованием восстановленного иона  $\text{Mo}^{4+}$ . Последний реагирует с циклопропаном, давая карбеновый комплекс  $\text{Mo}=\text{CH}_2$ , активный в метатезисе. Это объясняет резкое увеличение активности и производительности в метатезисе образцов,  $\gamma$ -облученных в CO и обработанных циклопропаном. По-видимому, только небольшая доля восстановленных ионов переходных металлов способна вступать в реакцию с циклопропаном.

При  $\gamma$ -облучении в присутствии алканов Mo-карбеновые комплексы образуются по приведенной ниже схеме, записанной применительно к метану:



Ключевой стадией является взаимодействие метана с возбужденным комплексом Mo, в результате которого формируется связь Mo—CH<sub>3</sub>. Вероятно, комплекс  $\text{Mo}=\text{CH}_2$  образуется при последующем переносе протона или при удалении молекулы воды.

Разумеется, приведенные выше схемы радиационного восстановления и образования карбенов являются только гипотезами. В их рамках нельзя объяснить все полученные экспериментальные данные, например, восстановление ионов переходных металлов до различных валентных состояний. Тем не менее, эти схемы объясняют эффект обработки циклопропаном и активации катализаторов при  $\gamma$ -облучении в присутствии алканов.

### Механохимическая активация молибден-силикагелевых и хром-силикагелевых катализаторов

Катализаторы  $\text{Mo}^{6+}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Cr}^{6+}/\text{SiO}_2$  могут быть активированы предварительной механической обработкой в восстановительной или инертной атмосфере. Этот метод был применен нами для активации катализаторов  $\text{Cr}^{6+}/\text{SiO}_2$  полимеризации этилена [55]. Было показано, что в результате механической обработки  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$  в атмосфере гелия наряду с различными дефектами носителя ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiO}\cdot$  и др.) происходит частичное восстановление ионов хрома, при участии которых в дальнейшем осуществляется полимеризация этилена. Восстановление ионов хрома происходит за счет перехода атомов кислорода из координационной сферы ионов  $\text{Cr}^{6+}$  к  $\equiv\text{Si}\cdot$  радикалам. Протеканию этого процесса способствует образование прочной связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}$  (460—500 кДж/моль).

Механохимическая обработка в инертной ( $\text{He}$ ) или восстановительной ( $\text{H}_2$ ) атмосфере при комнатной температуре была использована также для активации катализаторов  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  метатезиса олефинов [56]. Установлено, что начальная удельная активность катализаторов в метатезисе пропилена и 1-гексена зависит от условий их обработки: система  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$ , обработанная в  $\text{H}_2+\text{He}$ , существенно более активна, чем тот же катализатор, активированный в  $\text{He}$ , при одинаковой продолжительности механохимического воздействия. Числа оборотов при начальном давлении пропилена 50 мм рт. ст. лежат в интервале 0,50—0,56 молек.  $\text{C}_3\text{H}_6$  / (ат.  $\text{Mo}\cdot\text{с}$ ). Катализатор, активированный в среде  $\text{H}_2+\text{He}$ , показывает многократное повышение активности после дополнительной обработки в циклопропане (до 3,6 молек.  $\text{C}_3\text{H}_6$  / (ат.  $\text{Mo}\cdot\text{с}$ )). Катализатор  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  после механической обработки в  $\text{CH}_4+\text{He}$  становится активным в жидкофазной реакции метатезиса 1-гексена [52] (см. табл. 7, образец 6).

Индукция каталитической активности связана, по всей вероятности, с образованием в ходе механохимической обработки глубоко восстановленных ионов  $\text{Mo}^{n+}$  ( $n \leq 4$ ), являющихся «предшественниками» активных центров реакции метатезиса. Схемы процессов, протекающих при механохимической обработке  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$ , приведены в [52, 56].

### Заключение

Как показывают экспериментальные данные, нетрадиционные методы активации оксидных систем с нанесенными ионами переходных металлов — предварительное УФ-облучение или воздействие  $\gamma$ -лучей, механическая обработка в восстановительной атмосфере — являются весьма эффективными. Обработанные таким образом катализаторы демонстрируют высокую актив-

ность в различных химических реакциях (дейтериевый обмен, метатезис, олигомеризация и полимеризация олефинов и др.). Природа активных интермедиатов различна и до конца не изучена. Однако можно определенно констатировать, что в основе предлагаемых способов активации лежит восстановление нанесенных ионов переходных металлов до валентных состояний, необходимых для образования этих интермедиатов.

Целый ряд катализаторов, обработанных нетрадиционными методами, проявляет уникально высокую активность и селективность, недоступную для катализаторов, активированных традиционными методами высокотемпературного прогрева или промотирования. В первую очередь это относится к фотовосстановленным катализаторам метатезиса  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$ , обработанным циклопропаном.

Важным достоинством фотоактивированных катализаторов является возможность более детального изучения механизма реакций с их участием и природы активных центров. В наибольшей степени это относится к фотовосстановленным катализаторам  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$ , в которых достигается высокая степень однородности ионов  $\text{Mo}^{4+}$ , благодаря чему открываются широкие возможности применения методов оптической спектроскопии для изучения природы активного состояния и карбеновых комплексов. Более высокая селективность фотовосстановления  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^+$  в  $\text{NiCaY}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{SiO}_2$  позволяет получить спектроскопически более однородную систему, удобную для изучения методом ЭПР. В случае термического восстановления образцов применение ЭПР-спектроскопии осложнено из-за сильного ферромагнетизма, обусловленного фазой металлического никеля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грицков А.М., Швец В.А., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1062—1064.
2. Грицков А.М., Швец В.А., Казанский В.Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 868.
3. Gritscov A.M., Shvets V.A., Kazansky V.B. Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 511.
4. Фенин В.А., Швец В.А., Казанский В.Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 1427.
5. Anpo M., Tanahashi I., Kubokawa Y. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 1.
6. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1298.
7. Коннов А.А., Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Там же, 1983, т. 24, с. 161.
8. Pershin A.N., Shelimov B.N., Kazansky V.B. J. Catal., 1980, v. 64, p. 426.
9. Елев И.В., Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 936.
10. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Там же, 1980, т. 21, с. 494.
11. Коннов А.А., Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Там же, 1983, т. 24, с. 155.
12. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Там же, 1981, т. 22, с. 1534.
13. Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 412.
14. Шуклов А.Д., Сурин С.А., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 468.

15. Шуклов А.Д., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 145.
16. Сурин С.А., Шуклов А.Д., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Проблемы кинетики и катализа, М.: Наука, 1978, вып. 17, с. 80.
17. Benson J.E., Walters A.B., Boudart M. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4587.
18. Indovina V., Cimino A., Valigi M. Proc. 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. (London), 1976, v. 1, p. 216.
19. Indovina V., Cimino A., Inversi M. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 285.
20. Coner W.C., Kokes R.J. J. Catal., 1975, v. 36, p. 199.
21. Dowden D.A., Mackenzie N., Trapnel B.N.W. Proc. Roy. Soc., 1956, v. A237, p. 245.
22. Boudart M., Delboille A., Derouane E.G. e.a. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6622.
23. Мищенко Ю.А., Боресков Г.К. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 842.
24. Kohn H.W. J. Catal., 1963, v. 2, p. 208.
25. Kohn H.W., Taylor E.H. Actes 2<sup>ème</sup> Congr. Int. Catalyse (Paris), Technip, Paris, 1961, v. 2, p. 1461.
26. Боресков Г.К., Казанский В.Б., Мищенко Ю.А., Парийский Г.Б. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, с. 384.
27. Hogan J.P., Banks R.L., Lanning W.C., Clark A. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 752.
28. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1124.
29. Kazansky V.B., Elev I.V., Shelimov B.N. J. Mol. Catal., 1983, v. 21, p. 265.
30. Elev I.V., Shelimov B.N., Kazansky V.B. J. Catal., 1984, v. 89, p. 479.
31. Bonneviot L., Olivier D., Che M. J. Mol. Catal., 1983, v. 21, p. 415.
32. Minachev Kh.M., Isakov Ya.I. Zeolite Chemistry and Catalysis. Ed. J.A. Rabo. Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1976, p. 555.
33. Banks R.L., Bailey G.C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1964, v. 3, p. 170.
34. Vaghi A., Castellan A., Bart J.C.J., Giordano N. J. Catal., 1976, v. 42, p. 381.
35. Thomas S., Moulijn J.A., de Beer V.H.J., Medema J. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 161.
36. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1980, с. 248.
37. Кадушин А.А., Алиев Р.К., Крылов О.В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 276.
38. Алиев Р.К., Цитовская И.Л., Кадушин А.А., Крылов О.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, с. 1004.
39. Tanaka K., Miyahara K., Tanaka K.-I. Proc. 7<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. (Tokyo 1980). Kodansha (Tokyo); Amsterdam: Elsevier, 1981, p. 1318.
40. Shelimov B.N., Elev I.V., Kazansky V.B. J. Catal., 1986, v. 98, p. 70.
41. Vikulov K.A., Elev I.V., Shelimov B.N., Kazansky V.B. J. Mol. Catal., 1989, v. 55, p. 126.
42. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. и др. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, с. 1101.
43. Kazansky V.B., Shelimov B.N. Res. Chem. Int., 1991, v. 15, p. 1.
44. Kazansky V.B., Shelimov B.N., Vikulov K.A. New Frontiers in Catalysis. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. Eds.: L. Guszi, F. Solymosi, P. Teteny, Stud. Surf. Sci. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1993, v. 75, p. 515.
45. Березин М.Ю., Игнатов В.Н., Белов П.С. и др. Кинетика и катализ, 1991, т. 32, с. 379.
46. Xu Xiaoding, Mol J.C. Chem. Commun., 1985, v. 10, p. 631.
47. Warwel S., Deckers A. Tenside Surf. Det., 1989, v. 26, p. 252.
48. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, с. 742.
49. Hill W., Shelimov B.N., Kazansky V.B. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1987, v. 83, p. 2381.
50. Авт. свид. СССР № 4625940/31-04, 1989.
51. Tarasov A.L., Shelimov B.N., Kazansky V.B., Mol J.C. J. Mol. Catal. A: Chemical., 1997, v. 115, p. 219.
52. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, с. 87.
53. Тарасов А.Л., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Там же, 1998, т. 39, с. 93.
54. Klimov O.V., Khomyakova E.A., Startsev A.N. Catal. Lett., 1993, v. 19, p. 189.
55. Бобышев А.А., Казанский В.Б., Кибардина И.Р. и др. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, с. 1427.
56. Бобышев А.А., Казанский В.Б., Кибардина И.Р., Шелимов Б.Н. Там же, 1992, т. 33, с. 363.