

Применение ИК-спектроскопии для исследования катализаторов на основе гетерополимолибденовых соединений, нанесенных на оксиды

А.А.Давыдов, О.И.Гончарова

*Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 5, факс (383–2)35–5766*

В обзоре обобщены экспериментальные данные по применению ИК-спектров для идентификации соединений, образующихся на поверхности различных носителей при нанесении гетерополисоединений. Проведен анализ спектральных проявлений гетерополисоединений в зависимости от их типа, характера центрального иона и вида носителя. Приведены данные о первых попытках изучения кислотных свойств такого типа систем. Рассмотрены возможности идентификации соединений, образующихся на поверхности носителей при приготовлении нанесенных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов, а также при модифицировании систем такого типа. Библиография – 124 ссылки.

Оглавление

I. Введение	118
II. Гетерополимолибденовые соединения	119
III. Нанесенные Мо-оксидные катализаторы. Формирование поверхностных соединений, их идентификация, кислотные свойства	123
IV. Термическая устойчивость молибденсодержащих соединений, механизм их распада, роль модифицирования	130
V. Заключение	132

I. Введение

Гетерополисоединения (ГПС) – гетерополикислоты (ГПК) и их соли – в последнее время находят все большее применение в гетерогенном катализе. Они являются эффективными катализаторами важных химических процессов,^{1–4} а также весьма удобны как модельные каталитические системы, удачно сочетающие кислотные и окислительно-восстановительные свойства и позволяющие строго фиксировать состав и структуру каталитически активного центра. Кроме того, ГПС предоставляют возможность направленно варьировать как кислотные, так и окислительно-восстановительные функции каталитических систем, и в этом смысле они превосходят цеолиты.

Гетерополисоединения молибдена представляют собой хорошие заготовки для получения многокомпонентных молибденсодержащих катализаторов, каковыми и являются большинство гетерогенных катализаторов ряда химических процессов, например процесса парциального окисления.^{4, 5} Действительно, такие соединения могут обеспечить вполне определенный, заранее заданный состав катализатора по компонентам с хорошим их «смешением», полноту взаимодействия, позволяют понять функции каждого из введенных компонентов.

В литературе уже неоднократно отмечалась роль ГПС, как предшественников активных и селективных катализаторов.^{5, 6} Существует определенная вероятность того, что в состав хорошо известных, в том числе и промышленных, молибденсодержащих катализаторов входят соединения типа ГПС. Последние могут формироваться в процессе протекания каталитической реакции, по крайней мере, на поверхности гетерогенной системы, где они не могут быть обнаружены традиционными методами, например, рентгенофазовым анализом.

Нанесенные катализаторы обладают целым рядом преимуществ,⁷ из которых для ГПС, пожалуй, наиболее важными являются высокая механическая прочность и развитая удельная поверхность. Кроме того, использование нанесенных катализаторов позволяет существенно снизить расход дорогостоящих молибденовых соединений. Для ряда оксидных катализаторов установлено, что носитель способен к сильному химическому взаимодействию с наносимым соединением.⁸

Данные о характере взаимодействия наносимых гетерополисоединений с поверхностью носителей в литературе немногочисленны.⁸ Показано, что при нанесении парамольбдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (ПМА) на такие носители, как SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , на поверхности катализаторов при участии катионов носителей может происходить синтез $\text{Si}-\text{Mo}$ -,⁹ $\text{Ti}-\text{Mo}$ -,¹⁰ $\text{Al}-\text{Mo}$ -гетерополисоединений,^{11, 12} устойчивых до высоких температур. Это позволяет предположить, что соединения такого типа, содержащие в качестве активного компонента молибден, получают широкое распространение как катализаторы парциального окисления углеводородов.⁷ В связи с этим обобщение имеющихся в литературе данных, их критическое рассмотрение с точки зрения надежности идентификации таких соединений, а также выявления их

А.А.Давыдов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией селективных превращений парафинов ИК СО РАН.
О.И.Гончарова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений оксидов углерода ИК СО РАН.

свойств являются весьма актуальными.

II. Гетерополимолибденовые соединения

Традиционные методы фазового анализа, в частности рентгенофазового (РФА), практически не применимы при исследовании ГПС по причине их дегидратации и малого содержания активного компонента в нанесенных катализаторах. Существенные преимущества в этом случае получают методы колебательной спектроскопии.^{8–11, 13} Сложность исследования нанесенных систем состоит, однако, в том, что, как правило, спектр носителя располагается в спектральной области, близкой к спектру активного компонента, что затрудняет выделение последнего. В связи с этим для выделения спектра активного компонента широко используется методика компенсации спектра носителя.^{8–11, 14}

1. ИК-Спектры массивных гетерополисоединений

ИК-Спектры ГПС подробно изучены. Они достаточно характерны для ГПС, относящихся к различным структурным типам. На рис. 1 представлены ИК-спектры массивных ГПС, содержащих 6 и 12 атомов молибдена (Mo_6 -ГПС и Mo_{12} -ГПС). В спектрах Mo_6 -ГПС (спектры 4–6) в области $400–700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения (около 650 см^{-1} (ν_{as}) и 450 см^{-1} (ν_{s})), относящиеся к колебаниям мостиковых связей $\text{Mo}–\text{O}–\text{Mo}$.^{15–17} Кроме

того, в области $880–950\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания кратных связей $\text{Mo}=\text{O}$.^{15–17} Необходимо отметить различия в спектрах Mo_6 -ГПС, в которых в качестве центральных атомов выступают трехзарядные Fe^{3+} , Al^{3+} (спектры 5, 6) и двухзарядные ионы Cu^{2+} , Co^{2+} (спектр 4)[†]. В последнем случае полосы поглощения, относящиеся к $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ и $\nu_{\text{Mo}–\text{O}–\text{Mo}}$, смещены в более низкочастотную область (925 и 635 см^{-1} соответственно) по сравнению с $\text{Al}–\text{Mo}$ -ГПС (945 и 665 см^{-1}) и $\text{Fe}–\text{Mo}$ -ГПС (945 и 645 см^{-1}).

В ИК-спектрах Mo_{12} - и Mo_{11}Co -ГПС (рис. 1, спектры 1–3)[‡] в отличие от спектров Mo_6 -ГПС интенсивные полосы поглощения в области $400–700\text{ см}^{-1}$ отсутствуют. Согласно общепринятым представлениям,^{15–17} в ИК-спектрах Mo_{12} -ГПС в области $900–1000\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания концевых $\text{Mo}=\text{O}$ -связей (например, полоса поглощения 965 см^{-1} в спектрах $\text{P}–\text{Mo}$ -ГПС, спектр 2), в области $700–900\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания $\text{Mo}–\text{O}–\text{Mo}$ -связей (полоса поглощения 780 см^{-1} в спектре $\text{Si}–\text{Mo}$ -ГПС, спектр 1). Отметим, что замещение одного катиона молибдена в гетерополианионе $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ на ион другого переходного металла (смешанные ГПС, спектр 3) приводит к смещению полосы поглощения в области $900–1000\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область на $20–30\text{ см}^{-1}$. Кроме того, появляется поглощение в области $720–730\text{ см}^{-1}$, отсутствующее в спектрах $\text{Si}–\text{Mo}$ -ГПС.^{18–20}

Итак, ИК-спектры Mo_6 -ГПС в области $400–700\text{ см}^{-1}$ заметно отличаются от спектров Mo_{12} -ГПС, а ИК-спектры смешанных ГПС в области $700–1000\text{ см}^{-1}$ отличаются от спектров $\text{Si}–\text{Mo}_{12}$ -ГПС. Отмеченные различия в ИК-спектрах ГПС, относящихся к разным структурным типам, позволяют использовать метод ИКС для исследования поведения этих соединений при нанесении их на оксидные носители.

2. ИК-Спектры нанесенных гетерополисоединений и влияние носителей на их структуру

ИК-Спектры катализаторов, полученных нанесением ГПС $(\text{NH}_4)_6\text{M}^n\text{Mo}_6$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , Fe^{3+}) на SiO_2 , практически одинаковы (рис. 2, спектры 3–5), однако они существенно отличаются от спектров ненанесенных массивных Mo_6 -ГПС переходных металлов (рис. 1, спектры 4–6), а именно, в них отсутствуют интенсивные полосы поглощения в области $400–700\text{ см}^{-1}$ и наблюдаются интенсивные полосы поглощения при $730–790\text{ см}^{-1}$, не характерные для спектров массивных Mo_6 -ГПС. Такие спектральные проявления, как отмечалось выше, свойственны Mo_{12} -ГПС и смешанным ГПС. Сопоставление спектров, нанесенных на SiO_2 Mo_6 -ГПС (рис. 2, спектры 3–5), со спектрами Mo_{12} - и Mo_{11}Co -ГПС показывает, что они аналогичны ИК-спектру смешанных Mo_{11}Co -ГПС (рис. 1, спектр 3). Это свидетельствует о том, что при нанесении на SiO_2 Mo_6 -ГПС меди, кобальта и железа перестраиваются в смешанные $\text{Si}–\text{Mo}–\text{M}$ -ГПС, т.е. происходит замещение ионов молибдена катионами переходных металлов.

ИК-Спектры образцов, полученных нанесением $(\text{NH}_4)_4\text{CuMo}_6$ (рис. 2, спектр 7) и $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6$ (рис. 2, спектр 8) на Al_2O_3 , практически идентичны и заметно отличаются от спектра ненанесенного $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6$ (рис. 1, спектр 4), а именно, частоты $\nu_{\text{Mo}=\text{O}}$ и $\nu_{\text{Mo}–\text{O}–\text{Mo}}$ в них смещены соответственно на 20 и 30 см^{-1} в длинноволновую область по сравнению с полосами поглощения 925 и 635 см^{-1} , наблюдаемыми для массивных соединений. Такие смещения в положении полос поглощения в ИК-спектрах дают возможность отличать Mo_6 -ГПС двухзарядных катионов от ГПС трехзарядных катионов. Сопоставление спектров

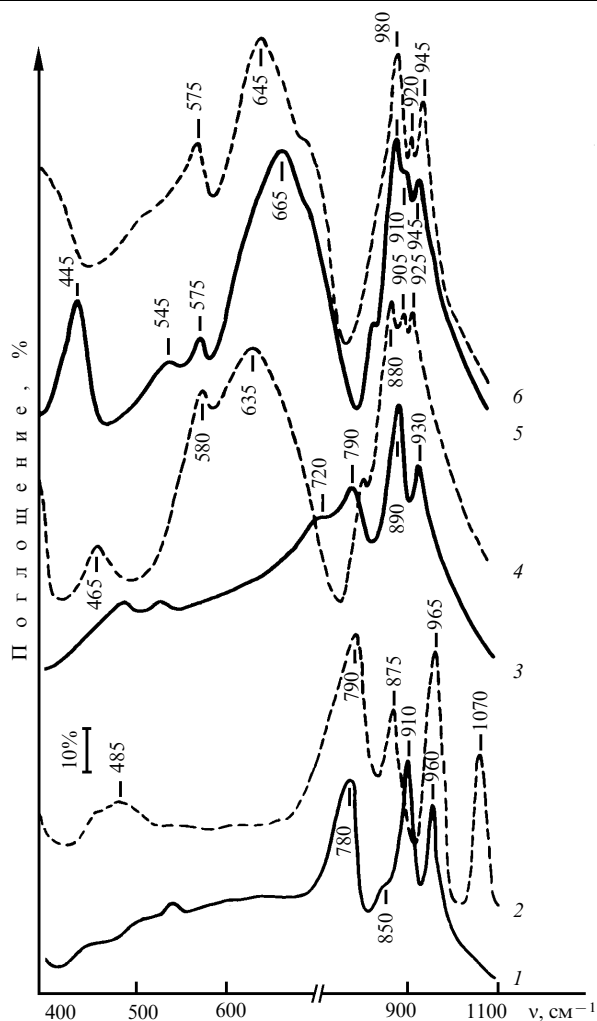


Рис. 1. ИК-Спектры массивных ГПС, высушенных при 373 К:
1 – $\text{Cu}_2\text{SiMo}_{12}$; 2 – $\text{Cu}_{2/3}\text{PMo}_{12}$; 3 – $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{Co}$;
4 – $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6$; 5 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6$; 6 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeMo}_6$

[†] ИК-Спектры Mo_6 -ГПС меди и кобальта полностью идентичны.

[‡] ИК-Спектры Cu - и Co -солей $\text{Si}–\text{Mo}$ - и $\text{P}–\text{Mo}$ -ГПС аналогичны спектрам соответствующих гетерополиокислот.

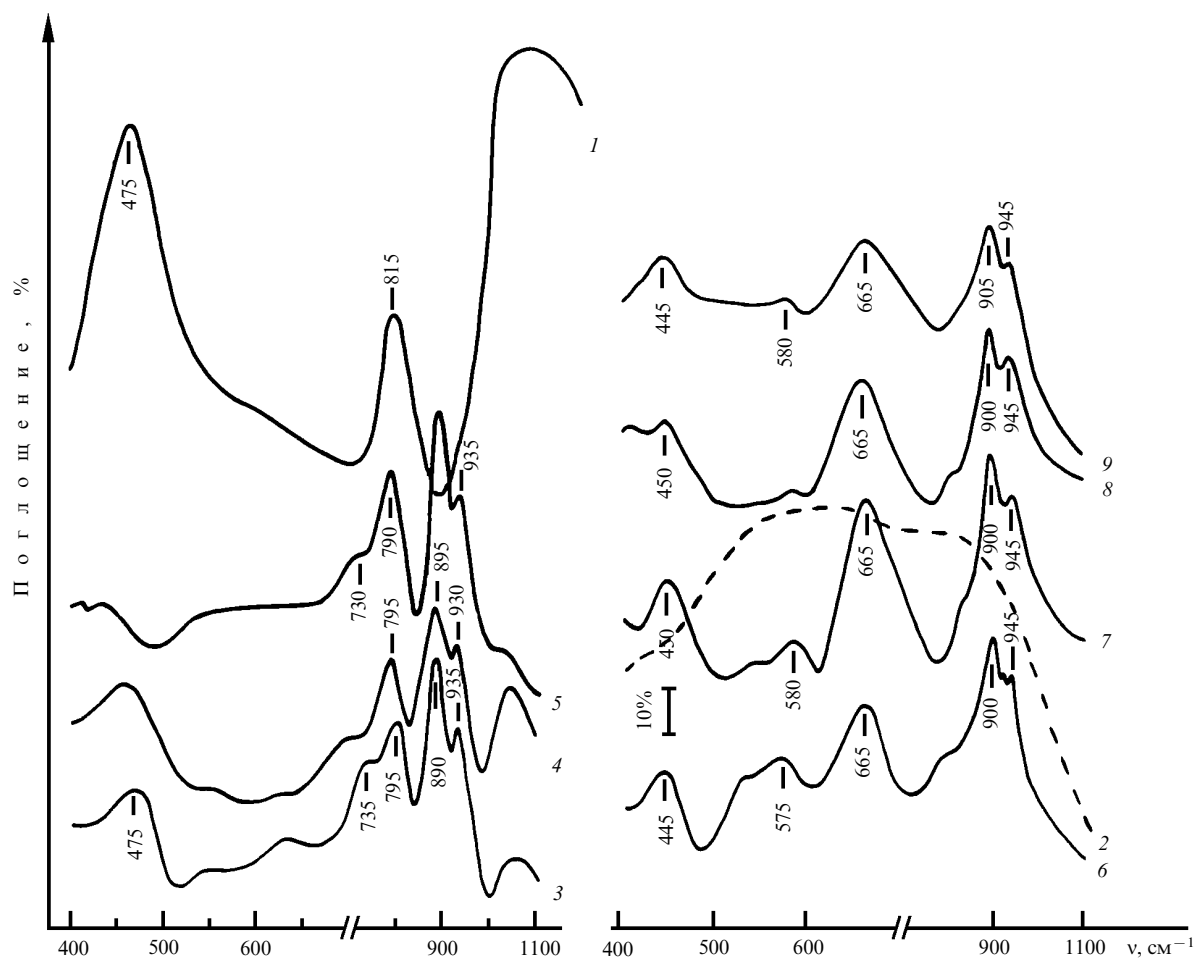


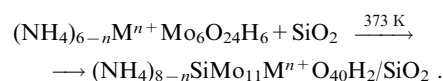
Рис. 2. ИК-Спектры носителей SiO_2 (1), Al_2O_3 (2) и образцов, полученных нанесением Mo_6 -ГПС на эти носители:
 3 – $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6/\text{SiO}_2$ (16.5 % Mo); 4 – $(\text{NH}_4)_4\text{CuMo}_6/\text{SiO}_2$ (16% Mo); 5 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeMo}_6/\text{SiO}_2$ (15% Mo);
 6 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (16.1% Mo); 7 – $(\text{NH}_4)_4\text{CuMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (17.6% Mo); 8 – $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (16% Mo);
 9 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (16.5% Mo)

этих катализаторов (рис. 2, спектры 7, 8) со спектром NH_4 -соли $\text{Al}-\text{Mo}$ -ГПК (ГПК – гетерополикислота), нанесенной на Al_2O_3 (рис. 2, спектр 6), обнаруживает их аналогию (совпадают положения максимумов наиболее характерных полос поглощения). Это заставляет считать, что при нанесении на Al_2O_3 гетерополимолибденовых соединений Cu и Co происходит образование соединений Al (в этом участвуют поверхностные атомы Al носителя). Катионы меди и кобальта при этом становятся, скорее всего, солеобразующими. На изменение состояния Mo_6 -ГПС меди и кобальта при нанесении их на Al_2O_3 указывает также происходящая при этом перемена в цвете образцов: от голубого до зеленого для ГПС меди и от бежевого к сиреневому для ГПС кобальта.

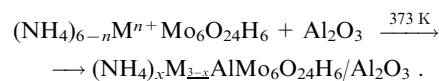
Анализ полученных методом ИКС данных для образцов, приготовленных нанесением $(\text{NH}_4)_3\text{FeMo}_6$ на Al_2O_3 , позволяет считать, что и в этом случае происходит переход $\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ в $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$. В ИК-спектрах таких катализаторов (рис. 2, спектр 9) в области $\nu_{\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}}$ вместо полосы поглощения 645 см^{-1} , характерной для $\text{Fe}-\text{Mo}$ -ГПС (рис. 1, спектр 6), наблюдается полоса поглощения 665 см^{-1} , проявляющаяся в спектре $\text{Al}-\text{Mo}$ -ГПС (рис. 2, спектр 5), и, кроме того, наблюдается полоса поглощения в области 445 см^{-1} , имеющаяся в спектре $\text{Al}-\text{Mo}$ -ГПС (рис. 1, спектр 6). Отметим, что в области $880-950\text{ см}^{-1}$ эти соединения проявляют себя одинаково.

Таким образом, MMo_6 -ГПС, где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$, являются неустойчивыми. При нанесении они химически

взаимодействуют с оксидными носителями, и уже на стадии сушки разрушаются. На поверхности SiO_2 при участии ионов кремния носителя образуются смешанные $\text{Si}-\text{Mo}-\text{M}$ -ГПС, в которых катионы переходных металлов замещают ионы молибдена



При нанесении на Al_2O_3 $\text{M}-\text{Mo}_6$ -ГПС ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) перестраиваются в $\text{Al}-\text{Mo}_6$ -ГПС с участием атомов Al поверхности носителя



Эти процессы очень интересны с точки зрения химии ГПС и до последнего времени в литературе не были известны. Полученные результаты свидетельствуют о том, что способность атомов поверхности к комплексообразованию с молибденом зависит от их природы, и, в частности, для атомов Si и Al это свойство, по-видимому, более ярко выражено, чем для Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} . В результате атомы алюминия и кремния, находящиеся на поверхности носителей, вытесняют медь, кобальт или железо из положения центрального иона в смешанном ГПС.

ИК-Спектры $\text{Si}-\text{Mo}_{12}$ - и $\text{P}-\text{Mo}_{12}$ -ГПК, нанесенных на SiO_2 и TiO_2 , идентичны спектрам их медных и кобальтовых

солей, нанесенных на те же носители. Вид спектров не зависит от содержания ГПС на носителях (5÷25 вес.% Мо). В спектрах Р–Мо₁₂-ГПК, нанесенных на SiO₂ и TiO₂ имеются полосы поглощения в области 790, 875, 910 см⁻¹, которые наблюдаются в спектрах массивных Р–Мо₁₂-ГПК (рис. 1, спектр 2). Отметим, что полоса поглощения 1065 см⁻¹, наблюдаемая в спектрах массивных Р–Мо-ГПС, в ИК-спектрах этих соединений, нанесенных на SiO₂, не может быть надежно выделена из-за интенсивного поглощения носителя в этой области (рис. 2, спектр 1). В спектрах Si–Мо₁₂-ГПС, нанесенных на SiO₂ и TiO₂, наблюдаются полосы поглощения в области 780, 865, 910 и 960 см⁻¹, характерные для гетерополианиона SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ (ГПА) (рис. 1, спектр 1).

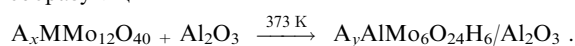
В целом хорошее совпадение ИК-спектров массивных и нанесенных на SiO₂ и TiO₂ Р–Мо₁₂- и Si–Мо₁₂-ГПК и их солей указывает на то, что структура аниона Мо₁₂-ГПК сохраняется при нанесении на эти носители.^{9, 10}

Иная картина наблюдается при нанесении Мо₁₂-ГПС на Al₂O₃. ИК-Спектры образцов, полученных нанесением Cu- и Co-солей Si–Мо₁₂-ГПК на Al₂O₃ (в количестве ~15% Мо), аналогичны. На рис. 3 (спектр 2) в качестве примера приведен спектр Co₂SiMo₁₂/Al₂O₃, который существенно отличается от спектра, характерного для ГПА SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ (рис. 1, спектр 1), и практически идентичен ИК-спектру NH₄-соли Al–Мо-ГПК, нанесенной на Al₂O₃ (рис. 2, спектр 6). Полученные данные свидетельствуют о разрушении SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ при нанесении Cu- и Co-солей Si–Мо₁₂-ГПК на Al₂O₃ в области содержания их на носителе ~15% Мо. При этом на поверхности носителя образуется Al–Мо₆-ГПС. В отличие от солей сама Si–Мо₁₂-ГПК сохраняется при нанесении на Al₂O₃: ИК-спектр образца Si–Мо₁₂-ГПК/Al₂O₃ (16.8% Мо) анало-

гичен (рис. 3, спектр 1) спектру массивной кислоты (рис. 1, спектр 1).

ИК-Спектры катализаторов, полученных нанесением Р–Мо-ГПК и ее Cu- и Co-солей на Al₂O₃ (содержание ГПС ~15% Мо), аналогичны (рис. 3, спектры 3, 4) и практически совпадают со спектром (NH₄)₃AlMo₆/Al₂O₃ (рис. 2, спектр 6). Полос поглощения, характерных для Р–Мо₁₂-ГПС, в спектрах этих образцов не наблюдается.

Совокупность этих результатов позволяет считать, что на поверхности Al₂O₃ Мо₁₂-ГПС (кроме Si–Мо₁₂-ГПК) при низких содержаниях их на носителе (~15% Мо) разрушаются, при этом происходит формирование Al–Мо₆-ГПС с участием атомов алюминия поверхности Al₂O₃, а катионы меди и кобальта выступают, скорее всего, в качестве солеобразующих



На рис. 3 приведены также ИК-спектры катализаторов с высоким содержанием Мо₁₂-ГПС на Al₂O₃ (23–27 вес.% Мо) (спектры 5–7). Видно, что увеличение содержания Р–Мо₁₂-ГПК и ее солей, а также солей Si–Мо₁₂-ГПК на носителе приводит к тому, что в спектрах, наряду с малоинтенсивной полосой поглощения 665 см⁻¹, характерной для Al–Мо₆-ГПС, появляются полосы поглощения, характерные для SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ (780, 860, 910, 960 см⁻¹, рис. 3, спектр 5) и для PMo₁₂O₄₀³⁻ (790, 875, 965, 1065 см⁻¹, рис. 3, спектры 6, 7). Это позволяет считать, что при высоких концентрациях основная часть Мо₁₂-ГПС на поверхности Al₂O₃ сохраняется.

Итак, при нанесении на SiO₂ и TiO₂ Мо₁₂-ГПС сохраняются независимо от концентрации их на носителе, в то время как на поверхности Al₂O₃ Р–Мо₁₂-ГПК и ее соли, а также соли Si–Мо₁₂-ГПК при малых их содержаниях на носителе разрушаются с образованием Al–Мо₆-ГПС.

Полученные результаты были объяснены⁸ исходя из кислотно-основных свойств используемых носителей и области pH устойчивости наносимых ГПС.

Согласно данным,^{21, 22} носители по кислотным свойствам можно расположить в ряд: SiO₂ > TiO₂ > Al₂O₃. Известно, что Р–Мо-ГПК стабильна в очень узкой области pH (0.8–1.5), в то время как для Si–Мо-ГПК эта область гораздо шире – от 1 до 4 (см.^{23, 24}). Растворы Cu- и Co-солей Si–Мо- и Р–Мо-ГПК также кислые: pH ~ 2 для M_{3/2}PMo₁₂ и pH ~ 4 для M₂SiMo₁₂ (см.²³). Соединения Мо₆-ГПС устойчивы при более высоких значениях pH (2÷5.5), в частности анион AlMo₆O₂₄H₆³⁻ сохраняется до pH 5.5 (см.²³).

Сохранение структуры Мо₆-ГПС при нанесении их на SiO₂ и TiO₂ даже при малых концентрациях Мо является, по-видимому, следствием относительно высокой кислотности этих носителей. При использовании более основного носителя, такого как Al₂O₃, и при низких содержаниях Мо₁₂-ГПС на носителе Мо₁₂-ГПС разрушаются, чему способствует, на наш взгляд, снижение кислотности среды вследствие нанесения Мо₁₂-ГПС. По данным¹¹ в этих условиях образуется Al–Мо₆-ГПС, анион которого стабилен в менее кислых средах. При повышении концентрации ГПС на Al₂O₃ (до 20–25 вес.% Мо) их структура сохраняется, что обусловлено, по-видимому, увеличением кислотности среды.

Si–Мо-ГПК, в отличие от Р–Мо, как было сказано выше, не разрушается при нанесении на Al₂O₃ даже при низких содержаниях на носителе. Это, скорее всего, определяется более широким интервалом устойчивости Si–Мо-ГПК, по сравнению с Р–Мо-ГПК. В то же время, соли Si–Мо-ГПК в этих условиях разрушаются, что обусловлено, по-видимому, меньшей кислотностью их растворов.

Исходя из сказанного выше, можно было ожидать, что создание сильноокислой среды на поверхности образцов с низким содержанием ГПС на Al₂O₃, после того как произошло разрушение Мо₁₂-ГПС и образование Al–Мо₆-ГПС, вновь приведет к синтезу Мо₁₂-ГПС. Для проверки этого предположения образцы, полученные нанесением

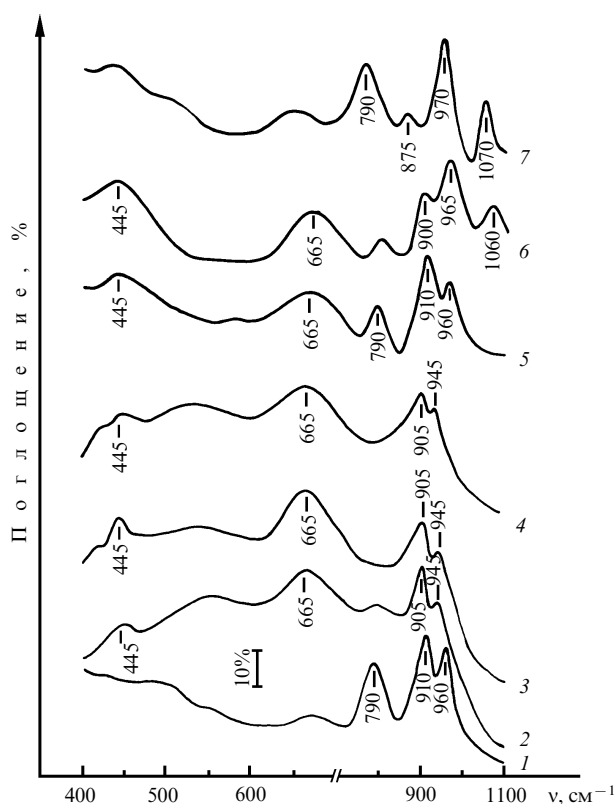


Рис. 3. ИК-Спектры образцов, полученных нанесением Мо₁₂-ГПС на Al₂O₃ и высушенных при 373 К:

- 1 – H₄SiMo₁₂ (16.8% Мо); 2 – Co₂SiMo₁₂ (15.5% Мо);
3 – Cu_{3/2}PMo₁₂ (14.6% Мо); 4 – H₃PMo₁₂ (13.3% Мо);
5 – Co₂SiMo₁₂ (27.3% Мо); 6 – Co_{3/2}PMo₁₂ (21.5% Мо);
7 – H₃PMo₁₂ (23.4% Мо)

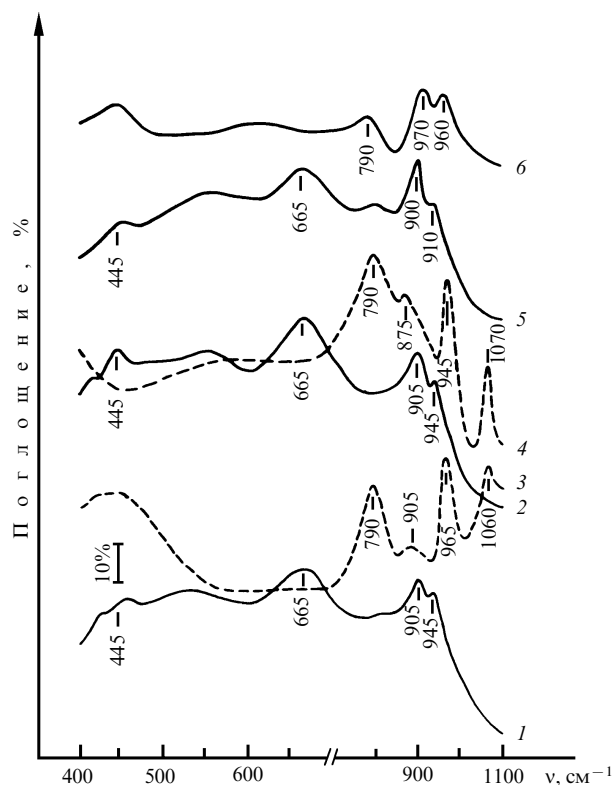


Рис. 4. ИК-Спектры образцов, полученных нанесением Mo_{12} -ГПК на Al_2O_3 : 1, 2 – $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (13.3% Mo); 3, 4 – $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}$ (14.1% Mo); 5, 6 – $\text{Cu}_2\text{SiMo}_{12}$ (16.6% Mo). Спектры 2, 4, 6 сняты после обработки соответствующих образцов раствором HCl

P-Mo- и Si-Mo-ГПК на Al_2O_3 (~15% Mo) были обработаны раствором соляной кислоты (1:1). В ИК-спектрах таких образцов (см. рис. 4, спектры 2, 4, 6) в отличие от спектров исходных катализаторов (спектры 1, 3, 5), наблюдаются полосы поглощения 790, 875, 965, 1065 cm^{-1} , характерные для P-Mo_{12} -ГПА (спектры 2, 4), и 790, 910, 960 cm^{-1} , характерные для Si-Mo_{12} -ГПА (спектр 6), т.е. повышение кислотности среды вызывает обратное превращение Al-Mo_6 -ГПК в Si-Mo_{12} - и P-Mo_{12} -ГПК.

Таким образом, исследование характера взаимодействия Mo_6 - и Mo_{12} -ГПК с оксидными носителями позволяет прийти к следующим выводам. Гетерополимолибденовые соединения M-Mo_6 , содержащие в качестве центральных атомов M медь, кобальт и железо, являются неустойчивыми. При нанесении они взаимодействуют с носителями, в результате чего на поверхности SiO_2 образуются смешанные $\text{Si-Mo-M-гетерополисоединения}$. На поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mo_6 -ГПК переходных металлов разрушаются с образованием солей Al-Mo_6 -ГПК. Фазовый состав катализаторов, полученных нанесением Mo_{12} -ГПК на носители, зависит от кислотно-основных свойств используемого носителя и области pH устойчивости наносимых ГПК. В то время как при нанесении на SiO_2 и TiO_2 структура P-Mo_{12} - и Si-Mo_{12} -ГПК сохраняется независимо от их концентрации на носителе, при нанесении на Al_2O_3 происходит разрушение этих соединений (при их низких содержаниях) и образование Al-Mo_6 -ГПК. Таким образом, регулировать состав соединений на поверхности основных носителей можно либо путем изменения концентрации наносимых гетерополисоединений, либо путем обработки носителей растворами минеральных кислот.

3. Кислотные свойства гетерополимолибденовых соединений

Число публикаций, посвященных кислотным свойствам нанесенных ГПК, невелико. Так, в работе²⁵ были исследованы кислотные свойства P-Mo-ГПК , нанесенной на оксидные носители SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , а также Si-Mo-ГПК и солей P-Mo-ГПК , нанесенных на SiO_2 . С привлечением метода ИК-спектроскопии изучена адсорбция на этих ГПК молекул оснований – пиридина^{25, 26} и аммиака.⁹

Было показано, что ИК-спектры пиридина, адсорбированного на всех исследованных ГПК, в области 1300–1650 cm^{-1} аналогичны. Наличие в спектрах полосы поглощения 1540 cm^{-1} , относящейся к колебаниям в ионе пиридиния, указывает, по мнению авторов,²⁵ на присутствие во всех исследованных катализаторах бренстедовских кислотных центров (б.к.ц.), протонирующих молекулу пиридина. Наличие полосы поглощения 1450 cm^{-1} свидетельствует об образовании комплексов пиридина с апротонными центрами катализаторов.

Влияние содержания ГПК. Были получены зависимости концентрации протонных центров (в $\text{мкмоль RuH}^+/\text{м}^2$) от содержания P-Mo- и Si-Mo-ГПК на SiO_2 и P-Mo-ГПК на Al_2O_3 . Характер этих зависимостей однотипен. Это свидетельствует о том, что в области низких концентраций ГПК на носителях (7 ÷ 15 вес.% Mo) количество б.к.ц. возрастает пропорционально увеличению содержания ГПК на носителе. При дальнейшем увеличении содержания P-Mo- и Si-Mo-ГПК на носителе (до 20 ÷ 28 вес.% Mo) концентрация подвижных протонов (в $\text{мкмоль RuH}^+/\text{м}^2$) остается неизменной, а удельная поверхность снижается.

Увеличение концентрации б.к.ц. с повышением содержания ГПК (в области 7 ÷ 15 вес.% Mo) было связано с увеличением степени покрытия поверхности носителя молекулами ГПК. При дальнейшем росте содержания ГПК происходит конгломерация молекул ГПК, вследствие чего снижается удельная поверхность образцов, а концентрация протонных центров на 1 м^2 сохраняется постоянной.

Поскольку, согласно данным²⁷, для массивных ГПК измеряемая кислотность является «объемной», то полученные в работе²⁵ результаты указывают на то, что в случае нанесенных ГПК основную роль играют их поверхностные свойства.

Силу протонных центров (в единицах PA – протонного сродства²⁶) характеризовали положением полосы валентных колебаний иона пиридиния, зависящим от основных свойств кислотного остатка.²⁵

Сила протонных кислотных центров не изменялась при вариации содержания P-Mo- и Si-Mo-ГПК на SiO_2 , а также P-Mo-ГПК на Al_2O_3 : значение $\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$ ($\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$ – положение центра тяжести полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$)[†] для всех образцов P-Mo- и Si-Mo-ГПК на SiO_2 составляет 2900 cm^{-1} , а для ГПК, нанесенной на Al_2O_3 , – 2600 cm^{-1} .

Сравнение кислотных свойств различных ГПК проводили при близких содержаниях их на носителе.

Сопоставление кислотных свойств ГПК с центральными атомами P и Si , нанесенных на SiO_2 , показало, что концентрация б.к.ц. в $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/\text{SiO}_2$ больше, чем в $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}/\text{SiO}_2$, в 1.4 раза во всей области содержания ГПК на носителе. Сила протонных центров (в рамках определения, данного в работе²⁶) в P-Mo- и Si-Mo-ГПК , нанесенных на SiO_2 , одинакова: $\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$ составляет для них 2900 cm^{-1} .

Влияние типа носителя. Авторами²³ было установлено, что концентрация подвижных протонов в P-Mo-ГПК , нанесенной на SiO_2 , намного выше, чем в P-Mo-ГПК , нанесенной на Al_2O_3 , в широкой области концентраций

[†] Положение центра тяжести полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$ иона пиридиния определяли из контура линии $\nu_{\text{NH}}^{\text{int}}$ в области 3400–1800 cm^{-1} (см.²⁷)

ГПК. Концентрация б.к.ц. в Р—Мо-ГПК, нанесенной на TiO_2 (13.7% Мо), составляет 0.4 мкмоль/ м^2 , это в три-четыре раза меньше концентрации б.к.ц. в Р—Мо-ГПК, нанесенной на SiO_2 (13.6% Мо), для которой эта величина равна 1.5 мкмоль/ м^2 (температура обработки образцов одинакова и равна 423 К).

Сопоставление значений $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$, полученных для Р—Мо-ГПК, нанесенной на различные носители, показало, что для ГПК/ TiO_2 и ГПК/ Al_2O_3 центры тяжести $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$ существенно смещены в область низких частот. Вычисленные значения $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$ составили для них около 2600 см^{-1} , по сравнению с 2900 см^{-1} для ГПК/ SiO_2 . Следовательно, при нанесении Р—Мо-ГПК на TiO_2 и Al_2O_3 сила протонных кислотных центров снижается.

Количественные результаты об изменении числа б.к.ц. при повышении температуры обработки Si—Мо-ГПК и Р—Мо-ГПК и ее солей, нанесенных на SiO_2 , были получены при исследовании на них адсорбции пиридина. Концентрация подвижных протонов во всех образцах снижалась при повышении температуры предварительной обработки, причем наиболее резкое снижение наблюдалось при увеличении температуры от 523 до 723 К. Сила протонных центров (смещение $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$) при повышении температуры обработки ГПК/ SiO_2 не изменялась.

Влияние замещения протонов в ГПК на катионы металлов было исследовано в работе ²⁵ для Р—Мо-ГПК и ее натриевых и медных солей, нанесенных на SiO_2 .

Замена части протонов в Р—Мо-ГПК/ SiO_2 на Na^+ приводит к существенным изменениям в протонодонорной способности кислотных центров. Это следует из изменения контура $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$. Центр тяжести $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$ при введении катионов натрия смещается в область низких частот (вычисленное значение $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$ для солей составляет 2800 см^{-1} , для кислоты 2900 см^{-1}). К аналогичному выводу пришли авторы ²⁷, наблюдая снижение температуры десорбции пиридина на Na^+ -солях Р—W-ГПК по сравнению с самой кислотой. Для Cu^+ -солей Р—Мо-ГПК уменьшения силы протонных центров не наблюдается: $\nu_{\text{NH}}^{\text{ГТ}}$ в $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/\text{SiO}_2$ и в $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/\text{SiO}_2$ одинаковы.

Изменение концентрации подвижных протонов при замещении H^+ в Р—Мо-ГПК на катионы металлов показало ²⁵, что в области температур обработки от 423 до 723 К число б.к.ц. (в мкмоль $\text{RuH}^+/\text{м}^2$) монотонно снижается с увеличением концентрации натрия или меди в ГПС. Однако даже в полностью замещенных солях $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}/\text{SiO}_2$ и $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/\text{SiO}_2$ остается небольшое количество подвижных протонов.

Льюисовские кислотные центры. Согласно данным, ²⁸ массивные ГПК и их соли можно отнести к протонным кислотам. Концентрация льюисовских кислотных центров (л.к.ц.) в этих катализаторах ничтожно мала (интенсивность полосы поглощения координированного пиридина низка по сравнению с интенсивностью полосы поглощения RuH^+).

Результаты исследования кислотных свойств нанесенных на носитель ГПС показали, ^{9, 25} что интенсивности полос поглощения, характеризующих ионы координированного пиридина и NH_3 , достаточно высоки. Была измерена концентрация л.к.ц. для Р—Мо-ГПК/ SiO_2 и прослежена зависимость концентрации л.к.ц. от состава ГПС и температуры их обработки. ²⁵

Таким образом, рассмотренные выше данные показывают, что ИК-спектроскопия может быть успешно использована для установления присутствия ГПС на носителях (по крайней мере на SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2). Данный метод может быть применен и для контроля за образованием аналогичных соединений в процессе приготовления традиционных нанесенных Мо-содержащих катализаторов. Следует, однако, заметить, что эта задача намного сложнее, чем те, которые были рассмотрены выше. Это связано, в первую очередь, с многофазностью последних систем, на что уже неоднократно

указывалось в литературе, а также с тем, что эти системы подвергаются, как правило, высокотемпературным обработкам, которые, по логике вещей, должны были бы привести к разрушению ГПС, даже в том случае, если они образовались при приготовлении на поверхности носителя. Однако здесь существенную роль играет уже возможность стабилизации таких соединений носителем, т.е. включение носителя как компонента в образующиеся ГПС. ^{9–11}

Как показали результаты работы ²⁹, важные данные об изменении кислотности ГПК при их нанесении на носитель могут быть получены и с использованием метода ПМР.

III. Нанесенные Мо-оксидные катализаторы. Формирование поверхностных соединений, их идентификация, кислотные свойства

В данном разделе мы хотели бы остановиться на двух аспектах изучения нанесенных Мо-оксидных катализаторов: 1) на разработке методов изучения нанесенных катализаторов и 2) на анализе имеющихся в литературе данных, по идентификации соединений, формирующихся на поверхности различных носителей при их взаимодействии с Мо-оксидными соединениями. Естественно, что в равной степени будет уделено внимание идентификации и других соединений, формирующихся на поверхности носителей при таких взаимодействиях. В последние годы появились сообщения, свидетельствующие о том, что в процессе нанесения на носители молибден- и вольфрам-оксидных соединений, в том числе и традиционными методами, на поверхности носителей могут формироваться ГПС за счет глубокого взаимодействия наносимых соединений с носителем.

Рентгенофазовый анализ часто оказывается непригодным при исследовании оксидных систем, образующихся на поверхности носителей, особенно в случае малого содержания активного компонента. В этой связи особое значение приобретает метод ИК-спектроскопии, широко используемый для установления фазового состава оксидных систем, в том числе и в случае рентгеноаморфных катализаторов. ^{30, 31} ИК-Спектроскопическое изучение нанесенных соединений в первом приближении близко к изучению адсорбированных молекул: ³² в обоих случаях главными задачами являются идентификация типа соединения, образующегося при взаимодействии наносимого соединения с поверхностью, и выявление происходящих при этом в нем изменений, т.е. в рассматриваемом случае ИК-спектроскопия используется в большей степени как аналитический метод контроля, указывающий на присутствие того или иного соединения[†]. Такое применение ИК-спектроскопии связано, в первую очередь, с ограничениями, которые накладывает использование колебательной спектроскопии в химии поверхности: 1) с отсутствием полного спектра поверхностного соединения как из-за наложения полос поглощения активного компонента на спектр носителя, так и из-за низкой концентрации поверхностного соединения; 2) с формированием на поверхности носителя одновременно нескольких соединений и перекрыванием полос поглощения, принадлежащих различным структурам. Для нанесенных Мо-оксидных систем эти ограничения приобретают еще большее значение, так как в данном случае решается вопрос идентификации неорганического поверхностного соединения на поверхности неорганического же носителя.

В связи с упомянутыми сложностями привлекательным представляется применение методик компенсации спектров,

[†] Это не означает, что ИК-спектроскопия не может быть использована в этих случаях как структурный метод. Если снимаются перечисленные ниже ограничения, то ИК-спектроскопические данные можно использовать для установления структурных параметров нанесенного соединения.

которые подробно рассмотрены в работе¹⁴ и широко используются различными авторами при выявлении природы активного компонента,^{8–11,33} в том числе и при исследовании нанесенных молибденоокисных соединений, образующихся на поверхности носителей.^{8–11}

1. Формирование и идентификация алюмомолибденовых окисных соединений

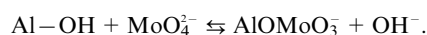
Алюмомолибденовые окисные катализаторы интенсивно исследуются во всем мире, что обусловлено чрезвычайной важностью процессов гидрообессеривания нефтяных продуктов, где в качестве промышленных катализаторов используются Al—Mo- и Al—W-системы, промотированные кобальтом и никелем. Опубликован ряд обзоров,^{33–36} посвященных структуре и физико-химическим свойствам Al—Co—Mo-катализаторов гидроочистки. Исследование непрототипированных Al—Mo-катализаторов представляет самостоятельный интерес в связи с тем, что они активны во многих реакциях превращения углеводородов: окислении, гидрировании, изомеризации, дегидрировании, полимеризации, метатезисе олефинов, конденсации парафинов.

Существует несколько способов приготовления Al—Mo-катализаторов: адсорбция $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ на Al_2O_3 из газовой фазы,³⁷ закрепление металлоорганических комплексов на поверхности Al_2O_3 ,^{38,39} адсорбция молибдат-ионов носителем из растворов,^{40–44} соосаждение из раствора парамолибдата аммония (ПМА) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.^{45,46} Самым простым и наиболее распространенным является метод пропитки сформированного носителя Al_2O_3 растворами парамолибдата аммония с последующей сушкой и прокаливанием катализатора при заданных температурах.^{37,47–54}

В зависимости от концентрации и pH растворов ПМА на носителе могут быть получены поверхностные соединения разного состава.^{42,43,49–54} В первую очередь это связано с тем, что в растворе ПМА в зависимости от pH и концентрации существуют различные ассоциаты.^{55,56} При увеличении pH и уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования молибдатов MoO_4^{2-} , содержащих ионы молибдена в тетраэдрической координации. При низких pH и больших концентрациях преобладают изополимолибдаты, в которых ионы молибдена находятся в октаэдрической координации.^{50,54} Кроме того, сам носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает кислотно-основными свойствами,^{22,50,54,57,58} поэтому при его контакте с молибденовыми растворами в системе устанавливается равновесие, которое определяется начальным значением pH, концентрацией раствора и типом носителя.^{42,43,50,54} При использовании более кислотного носителя SiO_2 стабилизация полимерных соединений возможна при гораздо меньших концентрациях молибдена (до 10%), чем в случае более основного Al_2O_3 . На MgO , обладающем сильными основными свойствами, образование октаэдрических полианионов молибдена не наблюдалось ни при какой концентрации ПМА.^{54,59}

Поверхностные OH-группы носителя могут взаимодействовать с анионами молибдена с образованием поверхностных соединений. Авторы⁵¹ отметили, что при нанесении на носитель ПМА наблюдается сильное уменьшение или полное исчезновение флуоресценции, накладывающейся на спектры КР и вызванной группами OH на поверхности Al_2O_3 , что указывает на взаимодействие ПМА с гидроксильными группами. Исследование методом КР Al—Mo-катализаторов, полученных пропиткой Al_2O_3 -носителя растворами ПМА с pH 6 и 11, позволило авторам⁵⁰ утверждать, что при невысоких концентрациях молибдена (1–3 вес.% в пересчете на MoO_3) даже при pH 6, когда в пропиточном растворе содержатся ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, при нанесении на Al_2O_3 образуются лишь ионы MoO_4^{2-} . Разложение $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, по мнению авторов,⁵⁰ вызывается увеличением pH раствора

вследствие повышения концентрации OH^- в растворе за счет ионообменной адсорбции



Наличие тетраэдрических ионов молибдена на поверхности Al—Mo-катализаторов, полученных в результате адсорбции молибдат-ионов из разбавленных растворов ПМА при высоких значениях pH (8.6), доказано в работах.^{42,43} Адсорбция из концентрированных растворов ПМА или при низких pH (4.0) ведет к стабилизации на поверхности Al_2O_3 октаэдрических полианионов Mo_7 ,^{42,43} которые сохраняются при высушивании.

По мнению Джордано,⁵³ в Al—Mo-катализаторах перед прокаливанием существуют тетраэдрические ионы, слабо взаимодействующие с OH-группами Al_2O_3 . В процессе последующей активации Al—Mo-катализаторов путем окислительной высокотемпературной обработки происходит дальнейшее взаимодействие соединений Mo с поверхностью носителя.

При этом в области низких концентраций молибдена образуются стабильные мономерные молибдатные комплексы MoO_4^{2-} (см.⁵²). Экспериментальные доказательства образования монослоя из тетраэдрически координированных ионов молибдена получены различными методами: ИК-, КР-, УФ-спектроскопии, РФЭС, и других.^{37,50,52,53,60} По данным большинства авторов, в прокаленных катализаторах при низких содержаниях молибдена (5–10 вес.% в пересчете на MoO_3) весь молибден находится в высокодисперсном состоянии, в основном в виде тетраэдрических ионов.^{52,53,61–63} С повышением содержания MoO_3 (16 вес.%) увеличивается доля молибдена в октаэдрической координации и образуются полимолибдатные структуры. При еще более высоком содержании молибдена дополнительно формируются фазы MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.^{44–46,50,52–54,59,61,64}

Степень кристалличности образующихся в системе $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ соединений зависит от концентрации молибдена, а полнота взаимодействия — от температуры прокаливания.^{45,46} Исследование рентгеноаморфных соединений Mo методами радиального распределения атомов и ЭПР позволило авторам⁴⁶ показать, что при взаимодействии ПМА с Al_2O_3 помимо MoO_3 - и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -фаз, образуются также полимолибдаты, содержащие молибден в октаэдрической координации. К аналогичному выводу приходят авторы⁴⁴ на основании результатов анализа водных вытяжек с Al—Mo-катализаторов. По данным этих авторов, MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ плохо растворимы в воде, в то время как при обработке Al—Mo-катализаторов водой в раствор переходит значительная доля нанесенного молибдена. УФ-Спектры водных вытяжек свидетельствуют о присутствии в них изополианионов молибдена. Таким образом, авторы⁴⁴ предполагают, что наряду с наблюдаемыми методом РФА фазами MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (эти соединения плохо растворимы в воде и не могут переходить в раствор) на поверхности Al—Mo-катализаторов, особенно при больших концентрациях молибдена, образуются его изополисоединения, которые, по-видимому, и проявляют активность в гидрогенолизе тиофена. Однако авторы не предприняли каких-либо попыток идентифицировать эти изополисоединения непосредственно на поверхности катализаторов.

В работе⁴⁸ показано присутствие в прокаленных Al—Mo-катализаторах трех различных форм молибдена: растворимой в воде (W), растворимой в аммиаке (M) и не растворимой ни в воде, ни в аммиаке формы (S). Авторы утверждают, что растворимая в воде форма представляет собой соединение, содержащее молибден в октаэдрической координации (эта форма проявляет активность в дегидрировании циклогексана). Природа этого соединения авторами⁴⁸ не исследована.

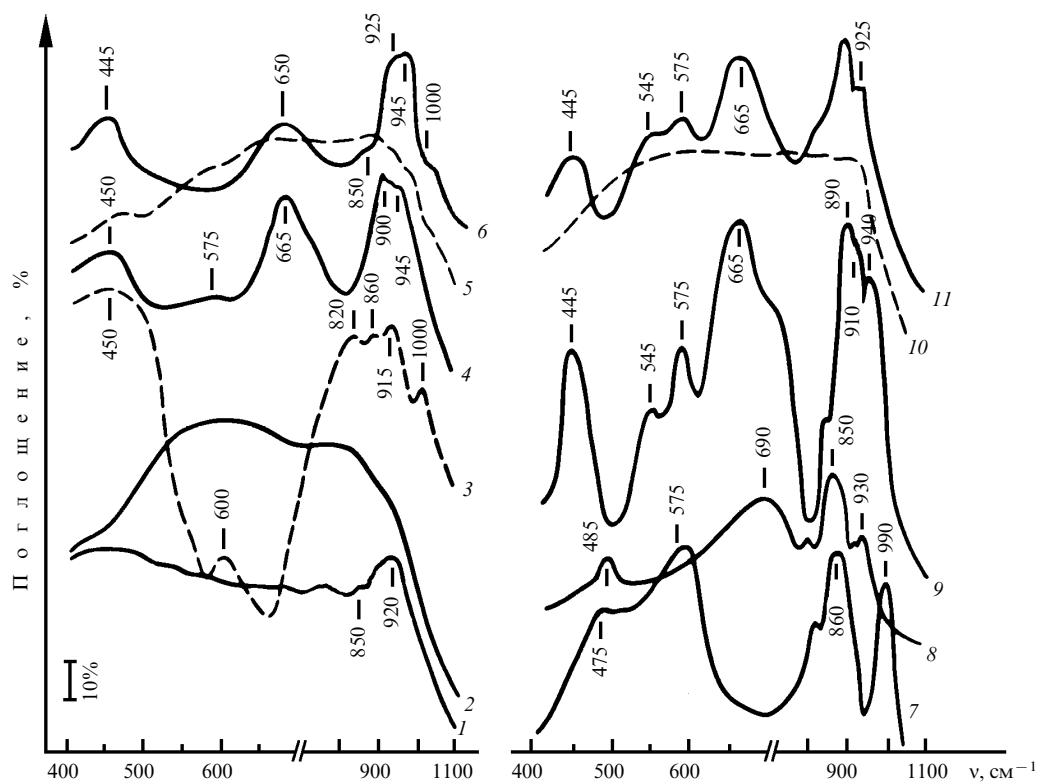


Рис. 5. ИК-Спектры различных Мо-содержащих соединений и Мо–Al-катализаторов:

1 – 10% $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; 4–6 – 25% $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ при 383 К (4), 773 К (5) и после обработки водой (6); 7 – MoO_3 ; 8 – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$; 9 – индивидуальная $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$; 10 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, нанесенная на Al_2O_3 и высушенная при 383 К; 11 – то же, прокаленная при 573 К

При обсуждении природы активных центров, возникающих на Al–Mo-катализаторах, участвующих в реакции окисления пропилена в ацетон, Джордано с сотр.^{47,53} предположил, что соединениями, обладающими кислотными и окислительными свойствами и обеспечивающими превращение пропилена в ацетон, могут являться восстановленные гетерополиокислоты или соединения типа $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (структура и состав гетерополиокислот в этих работах не исследовались).

Восстановлению Al–Mo-катализаторов посвящено большое число работ, часть которых обобщена в обзорах.^{35, 36} Здесь мы отметим лишь некоторые моменты. Степень восстановления Al–Mo-катализаторов возрастает с увеличением температуры восстановления. Глубина восстановления нанесенного MoO_3 существенно ниже, чем массивного.⁶⁵ В работах^{53, 66} указывается, что тетраэдрические ионы молибдена восстанавливаются гораздо труднее, чем октаэдрические. В целом, восстановление Al–Mo-катализаторов приводит к увеличению состояния неоднородности молибдена вследствие различной восстанавливаемости соединений молибдена разного состава.⁵³

Целенаправленные исследования по идентификации образующихся при восстановлении соединений молибдена, их термической стабильности и устойчивости в каталитических реакциях были проведены в работах,^{11, 67} в основном методом ИК-спектроскопии.

В работе¹¹ был прослежен генезис превращений молибденоокисных соединений на поверхности Al_2O_3 в процессе термической обработки. В частности, в ИК-спектре катализатора 25% $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, высушенного при 383 К (рис. 5, спектр 4), наряду с полосой поглощения при 920 см^{-1} , наблюдается набор интенсивных полос при 450, 665, 900, 945 см^{-1} , который, в соответствии с литературными данными, характерен для полимолибденовых соединений.^{35, 43}

Наличие в спектре интенсивной полосы с максимумом при 945 см^{-1} указывает на образование соединения, содержащего молибден в октаэдрической координации. Эти данные с учетом более ранних исследований Mo–Al-окисных катализаторов с большим содержанием молибдена методами РФА и ЭПР,⁴⁶ КР,⁵⁰ УФ- и ИК-спектроскопии,⁵² а также положений, высказанных в работах,^{53, 68} позволили предположить, что такими соединениями являются полимерные образования, состоящие из нескольких октаэдров MoO_6 или гетерополисоединений молибдена и алюминия.

Для выяснения природы образующегося полимолибденового соединения авторы⁸ использовали метод сравнения ИК-спектров 25% $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора и парамолибдата аммония (изополисоединение), молекула которого состоит из семи октаэдров MoO_6 (рис. 5, спектр 8), и гетерополисоединения молибдена с алюминием $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, анион которого построен из шести октаэдров MoO_6 , объединенных ребрами в кольцо (рис. 5, спектр 9).^{23, 69–71} В последнем соединении атом Al занимает центральный октаэдр. Как видно из рис. 5 и табл. 1, ИК-спектроскопические проявления изо- и гетерополисоединений значительно различаются, что дает возможность достаточно надежно идентифицировать эти соединения на поверхности катализаторов.

Из сопоставления спектров 4, 8 и 9, приведенных на рис. 5, и спектральных данных из табл. 1 видно, что спектр 25% $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, высушенного при 383 К, в основных чертах аналогичен спектру соли Al–Mo-гетерополиокислоты: совпадают положения максимумов наиболее интенсивных полос поглощения в области проявления мостиковых Mo–O–Mo-связей (445 и 665 см^{-1}), имеется триплет в высокочастотной области $880–950\text{ см}^{-1}$ (колебания связей Mo=O).⁷⁰ Это указывает на образование на поверхности Mo–Al-катализатора соединения, подобного по структуре

Таблица 1. Положение полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах различных Мо-содержащих соединений и Мо—Al-катализаторов ¹⁴

[AlMo ₆ O ₂₄ H ₆] ³⁻ (NH ₄) ₃ [AlMo ₆ O ₂₄ H ₆]			Парамолибдат аммония (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Молибдат алюминия Al ₂ (MoO ₄) ₃	MoO ₃	25% MoO ₃ —Al ₂ O ₃	
	массивная	нанесенная на Al ₂ O ₃				383 К	773 К
1008 ср	—	—	—	1000 ср	990 с	—	1000 пл
945 с	945 с	945 с	930 с	—	—	945 с	945 с
922 о.с	910 ср	925 ср	910 сл	915 сл	—	920 с	925 с
895 с	890 с	890 с	—	—	—	900 с	—
—	—	—	850 о.сл	860 сл	860 о.сл	—	850 сл
—	—	—	—	820 сл	820 ср	—	—
660 о.с	660 о.с	665 о.с	690 о.с	600 сл	—	665 о.с	665 о.с
572 сл	575 ср	575 ср	—	—	575 о.с	575 сл	—
—	545 сл	545 сл	—	—	—	—	—
483 о.с	—	—	485 ср	—	475 с	—	—
467 сл	—	—	—	—	—	—	—
445 ср	445 ср	445 ср	—	450 о.с	—	450 ср	445 с

Примечание. Относительные интенсивности полос поглощения:

о.с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о.сл — очень слабая, пл — плечо.

Al—Mo-ГПК, и противоречит данным работы, ⁴⁶ в которой предполагается образование изополисоединения.

Как видно из рис. 5, спектр нанесенной соли ГПК имеет большее сходство со спектром индивидуальной соли, чем спектр соединения, образующегося на поверхности 25%MoO₃—Al₂O₃-катализатора. Это подтверждает высказанное выше предположение о влиянии на спектральные характеристики гетерополианиона поверхностных ионов алюминия. При нанесении соли ГПК на носитель гетерополианион уже сформирован, в то время как при взаимодействии парамолибдата аммония и Al₂O₃ такой анион образуется с участием атомов алюминия, находящихся на поверхности носителя. В последнем случае следует ожидать, что влияние носителя должно отразиться на ИК-спектрах гетерополианиона. По-видимому, с этим связаны и различия в термостабильности гетерополианионов, нанесенных на Al₂O₃ из растворов их солей и образующихся при взаимодействии парамолибдата аммония с носителем. Нанесенное гетерополисоединение разрушается уже при 573 К (рис. 5, спектр 1/), в то время как полимолибденовые образования, присутствующие на поверхности Mo—Al-катализатора, не разрушаются даже при 773 К (рис. 5, спектр 5).

Прокаливание 25% MoO₃—Al₂O₃- катализатора до температуры 773 К ведет, по-видимому, к значительному искажению октаэдрической координации молибдена в гетерополисоединении, вследствие чего в ИК-спектре (рис. 5, спектр 5) наблюдаются изменения в области колебаний связей Mo=O: полоса поглощения с максимумом 890 см^{-1} не наблюдается, а относительные интенсивности полос при 925 и 945 см^{-1} увеличиваются. Однако характер спектра катализатора, прокаленного при 773 К, позволяет считать, что полианионная структура соединения, образовавшаяся в процессе приготовления катализатора из парамолибдата аммония и Al₂O₃, сохраняется до столь значительных температур.

Сопоставление спектра 25% MoO₃—Al₂O₃-катализатора, прокаленного при 773 К, со спектрами молибдата алюминия (рис. 5, спектр 3) и MoO₃ (спектр 7) показывает, что в процессе прокаливания катализатора происходит образование этих фаз. На присутствие молибдата алюминия указывает рост (по сравнению с высушенным катализатором) относительной интенсивности полосы поглощения при 445 см^{-1} , а также наличие полосы в области 920 см^{-1} (спектр 3). Образование MoO₃ подтверждается появлением в спектре прокаленного катализатора полосы поглощения при 850 см^{-1} и плеча в области 1000 см^{-1} (спектр 7). Однако относительные интенсивности полос поглощения, характеризующих эти фазы, малы, т.е. преобладающими на поверхности прокаленного катализатора являются парамолибдено-

вые соединения.

Как уже отмечалось выше, одним из способов доказательства образования на поверхности носителей ГПС может являться их растворение, поскольку известно, что все гетерополиокислоты и многие их соли хорошо растворимы в воде, в отличие от MoO₃ и молибдата алюминия. Было показано, ⁶⁸ что при обработке водой таких Mo—Al-катализаторов с разным содержанием молибдена, количество молибдена, переходящего в раствор, сильно зависит от концентрации его в исходном образце. А именно, доля растворимого в воде молибдена ничтожно мала в случае 5–10% MoO₃—Al₂O₃, далее она резко возрастает и для катализатора, содержащего 25% MoO₃, составляет примерно 50% от введенного в образец молибдена.

Спектры ЯМР ²⁷ Al водных вытяжек указывают на присутствие в них аниона AlMo₆O₂₄H₆³⁻. Показано, ¹¹ что действительно, для 25% MoO₃—Al₂O₃-катализатора, прокаленного при 773 К, после обработки его водой, т.е. после удаления растворимого в воде молибдена, имеет место значительное уменьшение полос поглощения, характеризующих полимолибденовое соединение (рис. 5, спектр 6). Это означает, что в результате обработки катализатора водой парамолибденовое соединение удаляется с поверхности образца. Эти данные, с учетом того, что в водных вытяжках кроме молибдена находится и алюминий, являются дополнительным важным аргументом в пользу образования на поверхности Mo—Al-катализаторов с большим содержанием молибдена Al—Mo-гетерополисоединений.

О присутствии полимерных соединений молибдена в прокаленных катализаторах 25% MoO₃—Al₂O₃ свидетельствует также наличие в спектрах КР линий 956, 891 и 345 см^{-1} (см. ⁷²).

Кислотные свойства. Отличительной чертой нанесенных и массивных ГПС, как отмечалось выше, является наличие протонной кислотности. Следует отметить, что для объяснения каталитических свойств Al—Mo-катализаторов в некоторых реакциях ^{40, 73–76} привлекались представления о наличии на их поверхности сильных кислотных центров, в том числе подвижных протонов. Изучению кислотности поверхности этих катализаторов посвящен ряд работ. ^{75–81} Сведения о суммарной кислотности катализаторов можно получить из результатов титрования оксидов молибдена *n*-бутиламиноом ^{76, 77} и из теплот погружения их в пиридин. ⁷⁵ При этом данные разных авторов противоречат друг другу.

По данным Парсона, ⁷⁶ кислотность Al—Mo-катализаторов монотонно увеличивается с повышением содержания молибдена от 2 до 30 вес.% MoO₃, в то время как в работе ⁷⁵

наблюдали немонотонное изменение кислотности с содержанием MoO_3 : для образцов, содержащих 8 и 25 вес.% MoO_3 , отмечаются максимальные кислотности. Максимум в области 8 вес.% MoO_3 обусловлен, по мнению авторов,⁷⁵ образованием протонированных поверхностных структур $(\text{HMoO}_4)^{2-}$ и $(\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7)^{2-}$ или $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$. При высоких концентрациях (25 вес.% MoO_3) максимум кислотности связан с образованием структур $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,⁷⁵ включающих ионы Mo^{5+} и Mo^{6+} . Снижение кислотности при низких концентрациях MoO_3 (до 4 вес.%) объяснено полной нейтрализацией наиболее основных центров Al_2O_3 при нанесении молибдена. В катализаторах с содержанием MoO_3 более 27 вес.% обнаружены кислотные центры с H_0 от 6.8 до 3.3, а в катализаторах, содержащих менее 12.5 вес.% MoO_3 , — кислотные центры с $H_0 < 3.3$ (см.⁷⁶).

Исследование кислотности Al—Mo-катализаторов спектральными методами по адсорбции пиридина^{78–81} позволило установить присутствие на поверхности таких катализаторов льюисовских и бренстедовских кислотных центров. Относительная концентрация б.к.ц. возрастает с повышением содержания молибдена (от 9 до 25 вес.% MoO_3),⁷⁸ а также при обработке катализаторов водой. Исследования, выполненные Шмидтом с соавт.,⁵⁸ показали, что Al—Mo-катализаторы имеют два типа б.к.ц., характеризующихся в ИК-спектрах адсорбированного аммиака полосами 1450 и 1430 см^{-1} , причем более низкочастотная полоса обусловлена соединением, содержащим октаэдрически координированные ионы молибдена. Природа этого соединения, к сожалению, авторами не выяснена.

В работах^{11,82} было проведено целенаправленное изучение взаимосвязи между кислотностью (обусловленной, в первую очередь, б.к.ц.) и формированием определенных соединений молибдена на носителе.

При ИК-спектроскопическом изучении адсорбции аммиака на катализаторах 25% MoO_3 — Al_2O_3 , для которых показано образование гетерополимолибденового соединения, было найдено, что на поверхности катализатора имеется значительное количество протонных кислотных центров.⁸² При этом авторы⁷⁸ установили, что эти центры обусловлены именно присутствием гетерополимолибденовых кислотных соединений. Поскольку обработка катализатора водой, приводящая к удалению с поверхности образца полимолибденового соединения, значительно снижает концентрацию б.к.ц. на поверхности такого образца, то протонная кислотность катализатора 25% MoO_3 — Al_2O_3 связана с образованием на поверхности Al_2O_3 растворимого в воде соединения молибдена. Таким соединением кислотного типа может являться, как уже говорилось выше, гетерополисоединение молибдена с алюминием. Кислотные центры (б.к.ц.) таких катализаторов являются достаточно сильными и протонируют молекулы пропилена, толуола, этилена.⁸²

Таким образом, анализ обширного литературного материала показывает, что формирование тех или иных соединений на поверхности Al_2O_3 при нанесении молибденокисдного слоя определяется значительным числом факторов, среди которых следует выделить, в первую очередь, условия и способы приготовления каталитической системы.

Достаточно надежно установлено образование на поверхности Al—Mo-катализаторов ионов молибдена в тетраэдрической и октаэдрической координации, соотношение между которыми изменяется при вариации состава и условий получения катализаторов. При этом ионы молибдена в тетраэдрической координации присутствуют либо в виде изолированных MoO_3 при монослойном покрытии в образцах с низким содержанием молибдена, либо в виде молибдата алюминия при высоких концентрациях молибдена. В образцах с большим содержанием молибдена (более 10 вес.% Mo) на поверхности, наряду с фазой MoO_3 и молибдатом алюминия, образуются Al—Mo-гетерополисоединения, сохраняющие полианионную структуру

до 773 K за счет взаимодействия с носителем и обеспечивающие сильную протонную кислотность таких каталитических систем.

2. Формирование и идентификация Si—Mo-оксидных соединений

Принимается, что химические превращения в Mo/SiO₂-системе при нанесении активного компонента, по крайней мере при низкой концентрации молибдена, происходят исключительно на поверхности без образования объемных фаз[†]. Исследования состояния ионов молибдена в этой системе проводили с помощью разнообразных методов, преимущественно оптической, электронной и ЭПР-спектроскопии. Как правило, эти исследования касались локального окружения ионов молибдена (что обусловлено природой применяемых методов).

Наиболее важным и трудным, по нашему мнению, является установление взаимосвязи между координационным состоянием иона и типом химического соединения, формирующегося на носителе. Традиционным методом, применяемым для решения подобных вопросов, является метод РФА. Однако он применим, как и в случае Mo/ Al_2O_3 -системы, лишь при больших концентрациях молибдена, и поэтому существенная роль в решении вопроса об установлении структуры Mo-соединений, образующихся на поверхности SiO₂, принадлежит методам колебательной спектроскопии.⁹

В области низких концентраций молибдена его координационное состояние исследовалось методами ЭПР и УФ-спектроскопии.^{83–85} Наблюдалось образование тетраэдрически и октаэдрически координированных ионов молибдена. Идентификация координационного состояния молибдена по спектрам ЭПР Mo^{5+} (который используется как парамагнитный зонд) основывается на хорошо установленном в химии координационных соединений соответствии между структурой комплекса и параметрами спектров ЭПР.^{86–88} Данные ЭПР хорошо согласуются с результатами спектроскопии диффузного отражения.^{83,84}

В области малых концентраций Mo независимо от способа приготовления катализатора на поверхности SiO₂ присутствуют тетраэдрические ионы молибдена. При увеличении его концентрации наряду с тетраэдрическими ионами, как правило, образуются и октаэдрические ионы молибдена. Однако имеются также данные о наличии при достаточно малых поверхностных концентрациях молибдена (0.1 атом Mo на 1 нм^2) ионов Mo в той и другой координации одновременно в соотношении 1:1 (см.⁸⁵). Если тетраэдрически координированные ионы Mo присутствуют в виде изолированных ионов в структурах типа димолибдатов и MoO_3 , то вопрос о природе соединения, в котором молибден октаэдрически координирован, долгое время оставался открытым.

Большой интерес в связи с этим представляет работа,⁹⁶ в которой Si—Mo-оксидная система была изучена в широкой области концентраций молибдена с применением комплекса физико-химических методов: РФА, оптической спектроскопии, электронной микроскопии, ацидометрического титрования и других. На основании полученных результатов авторами⁹⁶ была составлена диаграмма состояния молибдена в зависимости от содержания его в катализаторе (рис. 6). В этой работе впервые было предположено, что молибден присутствует на поверхности катализатора в виде изо- и/или гетерополиоксидов, т.е. имеет искаженную октаэдрическую координацию. В последующих работах этих

[†] Действительно, ничего не известно об образовании молибдатов кремния и твердых растворов. Фаза MoO_3 наблюдается, как правило, только при больших поверхностных концентрациях молибдена.

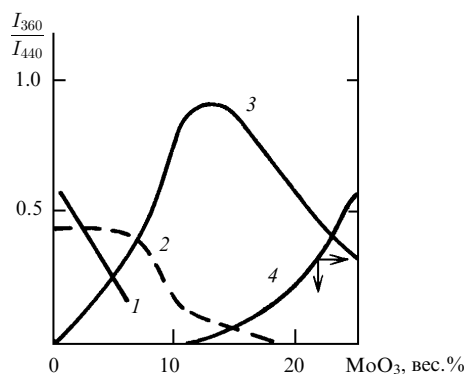


Рис. 6. Распределение продуктов в $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ как функции состава, установленное из результатов по титрованию:

1 – димолибдаты (ДМ), 2 – кремниймолибденовая кислота (КМК), 3 – полимолибдаты (ПМ). Доля MoO_3 (в относительных единицах) определялась по отношению интенсивностей ИК-полос отражения при 360 и 440 см^{-1} .

авторов^{97,98} были исследованы каталитические свойства такой системы в реакциях диспропорционирования и окисления пропилена и рассмотрена схема образования продуктов на различных активных центрах.

Исследования^{9,88,89} посвящены изучению Mo – Si -оксидных систем, содержащих от 1 до 20 вес.% Mo , методами ЭПР и ИК-спектроскопии. Полученные результаты позволили соотнести октаэдрическую координацию молибдена с образованием гетерополисоединения. Сопоставляя результаты исследования методом ЭПР состояния молибдена в зависимости от температуры формирования образца, авторы⁸⁸ установили идентичность изменения состояния молибдена в нанесенной Si – Mo -ГПК и Mo -оксидном катализаторе, синтезированном на поверхности SiO_2 (анизотропный сигнал свидетельствует о стабилизации молибдена в искаженной октаэдрической координации симметрии C_{4v}).

Идентификация типов поверхностных образований на диоксиде кремния с применением ИК-спектроскопии была проведена в работе.⁹ Сопоставление ИК-спектров SiO_2 , MoO_3 и Si – Mo -ГПК, а также Si – Mo -ГПК, нанесенной на SiO_2 , позволило авторам показать, что наиболее характеристические полосы поглощения этих соединений не перекрываются (рис. 7), что дает возможность спектрально идентифицировать Mo -содержащие соединения даже при малом содержании их на поверхности SiO_2 . Причем, поскольку наиболее интенсивное поглощение для Mo_{12} -ГПК (структура Кеггина) наблюдалось в области 700–1100 см^{-1} , а полосы поглощения в низкочастотной области значительно менее интенсивны, то для идентификации ГПС использовали в основном область поглощения выше 700 см^{-1} .

ИК-Спектр Si – Mo -оксидного катализатора с содержанием активного компонента более 5 вес.% MoO_3 , полученного пропиткой SiO_2 парамolibдатов аммония и высушенного при 383 К (рис. 7, спектр 5), оказался весьма близок к спектру Si – Mo -ГПК, нанесенной на SiO_2 (причем наблюдаемые полосы поглощения не могут принадлежать парамolibдату аммония, спектр которого также приведен на рис. 7, спектр 4), что может указывать на образование на поверхности SiO_2 Si – Mo -ГПК.⁹ Прокаливание такой системы вплоть до 773 К практически не меняет вида спектров (рис. 7, спектр 6), что может указывать на сохранение гетерополианионов на поверхности SiO_2 до столь значительных температур, в то время как нанесенная Si – Mo -ГПК начинает разлагаться при 573 К. В спектре такого образца, полученном с компенсацией спектра носителя (рис. 7, спектр 7), наряду с полосами поглощения, характерными для ГПК, наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения, харак-

терные для следовых количеств фазы MoO_3 . Прогрев катализатора при 873 К приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, характерных для ГПК, и к возрастанию интенсивности полос, характерных для MoO_3 . После прогрева при 973 К наблюдаются полосы, характерные лишь для MoO_3 .

Таким образом, анализ спектров Si – Mo -катализаторов позволил сделать вывод, что в процессе взаимодействия парамolibдатов аммония с SiO_2 образуется Si – Mo -ГПК, обладающая большей термической стойкостью по сравнению с индивидуальной и нанесенной на SiO_2 гетерополи-кислотой.⁹

Кислотные свойства. Как уже отмечалось выше, отличительной чертой гетерополиокислот является их протонная кислотность. В связи с этим для идентификации типа соединения, образующегося на поверхности носителя, важным становится выяснение наличия подвижных протонов.

В работах,^{9,91–94} посвященных изучению кислотных свойств Si – Mo -оксидного катализатора, было показано образование сильной кислоты.

ИК-Спектры аммиака, адсорбированного как на ГПК/ SiO_2 , так и на Si – Mo -катализаторе, дегидратированном при 473 К, свидетельствуют об образовании NH_4^+ , т.е. о наличии подвижных протонов на поверхности этих образцов.⁹ Повышение температуры дегидратации образца от 473 до 573 и 873 К, так же как и в случае ГПК/ SiO_2 , ведет к уменьшению интенсивности полос поглощения NH_4^+ (к уменьшению числа б.к.ц.) и снижению их силы.⁹

Адсорбция аммиака на Si – Mo -катализаторе, гидратированном после прокаливания до температур, при которых сохраняются гетерополианионы, также указывает на наличие б.к.ц. В случае же полного разрушения гетерополиокислоты на поверхности SiO_2 после прокаливания при 973 К в спектре аммиака, адсорбированного на гидратированном после разрушения полиокислоты образце, ион аммония не проявляется, т.е. процессы гидратации-дегидратации в этом случае становятся необратимыми.⁹

В литературе отмечается также наличие на поверхности Si – Mo -систем электронодефицитных центров.⁹⁵ Так, адсорбция на таких катализаторах молекул ароматических многоядерных углеводородов сопровождается переносом

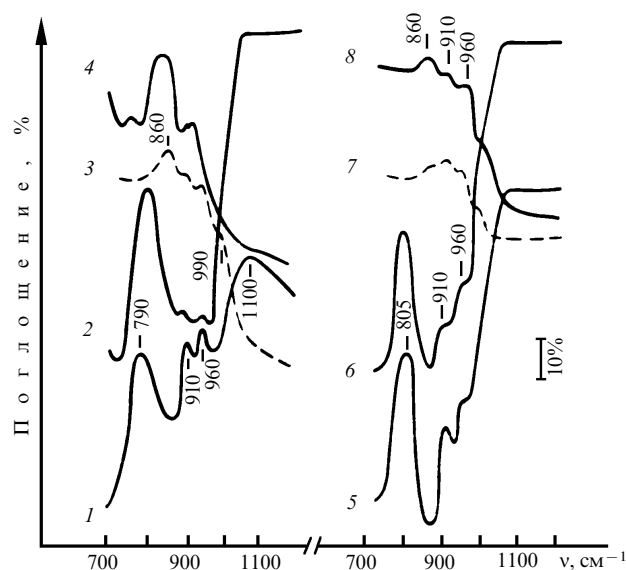


Рис. 7. ИК-Спектры ГПК/ SiO_2 (спектры 1–3), обычной (1) и дегидратированной при 573 К (2) и 673 К (3); парамolibдатов аммония (спектр 4) и Si – Mo -катализатора (спектры 5–8), высушенного при 383 К (5), дегидратированного при 773 К (6, 7) и 873 К (8). (Спектры 3, 7, 8 получены с компенсацией SiO_2)

электрона с углеводородов на молибден, при этом образуются соответствующие катион-радикалы и происходит восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} .

Следует отметить, что на поверхности Si—Mo-катализаторов наряду с MoO_3 образуется ГПК, термически устойчивая до 773 К. Столь высокая устойчивость обусловлена, по видимому, химическим взаимодействием ГПК с носителем (~85–90% введенного молибдена по данным химического анализа участвует во взаимодействии с поверхностью). Термостойкость такой ГПК существенно выше термостойкости массивной. Наличие подвижных протонов в такой системе также, очевидно, связано с присутствием на поверхности носителя Si—Mo-ГПК. Концентрация протонов зависит от степени гидратации гетерополикислоты.

3. Формирование и идентификация Ti—Mo-соединений

Физико-химические и каталитические свойства Mo/TiO_2 -катализаторов в значительной степени определяются способом их приготовления.^{99–102} Могут быть получены катализаторы с различным фазовым составом. Так, при синтезе Ti—Mo-катализатора совместным осаждением Mo- и Ti-оксидов получают твердые растворы на основе диоксида титана. Однако картина осложняется образованием в этих условиях двух модификаций TiO_2 — анатаза и рутила.^{102, 103} При введении парамolibдата аммония в пасту гидроксида титана образуется твердый раствор молибдена в анатазе.¹⁰¹ Растворимость молибдена достаточно высокая — до 25–30 вес.% (по MoO_3). Об образовании твердого раствора судят по наличию фазы TiO_2 с увеличенными параметрами решетки¹⁰⁴ за счет различия в радиусах Ti^{4+} ($r=0.64 \text{ \AA}$), Mo^{6+} ($r=0.66 \text{ \AA}$), Mo^{5+} ($r=0.65 \text{ \AA}$). При получении Mo—Ti-катализатора пропиткой анатаза молибденовой кислотой при низких концентрациях Mo рентгенографически была обнаружена лишь фаза анатаза (Mo-содержащих фаз зарегистрировать не удалось), а при больших концентрациях — фаза MoO_3 . При синтезе Mo—Ti-катализатора через виннокислые комплексы молибдена образуется рентгеноаморфная фаза.¹⁰¹

Влияние pH осаждения гидроксида титана на фазовый состав образующегося Mo—Ti-катализатора исследовалось в работе.¹⁰² Однако, по мнению авторов,⁸⁹ проведение таких исследований в области $\text{pH} < 1.4$ не совсем корректно, так как осаждение гидроксида титана происходит при $\text{pH} > 1.4$ (см.¹⁰³). Детальное исследование влияния способа получения катализатора на фазовый состав и состояние ионов молибдена, проведенное в работе⁸⁷, показало, что присутствие примесных ионов способствует низкотемпературному формированию рутила и стабилизации молибдена в узловых и межузловых позициях рутила. В узловых позициях находятся ионы молибдена с вытянутой, а в межузловых — со сжатой по тетрагональной оси октаэдрической координацией. При получении катализатора при больших pH в отсутствие примесных ионов наблюдается изменение фазового состава катализатора в зависимости от общего содержания введенного молибдена.¹⁰²

При содержании молибдена до 25–30 вес.% MoO_3 рентгенографически наблюдается образование твердого раствора на основе TiO_2 . При больших содержаниях молибдена наряду с твердым раствором образуется MoO_3 . Данные РФА были подтверждены с помощью ИК-спектроскопии.^{104, 105} Найдено, что ИК-спектр твердого раствора практически не отличается от спектра диоксида титана в области его характеристических колебаний.

В то же время в работе¹⁰⁵ было отмечено, что поверхностный состав Ti—Mo-оксидного катализатора, равно как и Sn—Mo-оксидного, существенно отличается от объемного большей обогащенностью молибденом. ИК-Спектр этого поверхностного слоя также отличается от спектра твердого раствора: в нем присутствуют полосы, характерные для

молибденсодержащего соединения. Следует отметить, что в работах^{105, 106} указывается на значительную протонную кислотность образующегося на поверхности TiO_2 -носителя соединения молибдена при содержаниях активного компонента, превышающих 5 вес.% MoO_3 . Именно это соединение молибдена является активным компонентом, по крайней мере, в реакции окисления пропилена в ацетон. Однако это соединение не было идентифицировано.¹⁰⁵

В работе¹⁰ с применением комплекса методов (РФА, ЭПР и ИК-спектроскопии) была предпринята попытка установить фазовый состав Ti—Mo-оксидных катализаторов, полученных введением парамolibдата аммония (ПМА) в пасту гидроксида титана с последующим прокаливанием при 723 К (серия А) и пропиткой TiO_2 (анатаз) раствором ПМА с последующим прокаливанием при 723 К (серия С). В обоих случаях методом РФА была идентифицирована фаза анатаза с параметрами ячейки, совпадающими с описанными в литературе. Для катализаторов серии А по мере увеличения содержания молибдена наблюдалось увеличение параметров решетки анатаза, свидетельствующее об образовании твердого раствора. Других фаз в области концентраций Mo от 1 до 25 вес.% при этом не наблюдалось. При содержании молибдена от 25 вес.% и выше было зарегистрировано присутствие фазы MoO_3 . Для катализаторов серии С каких-либо изменений параметров решетки анатаза при увеличении содержания молибдена не происходило. При введении 15 вес.% Mo и более наблюдалось образование фазы MoO_3 . В этой связи наи-большой интерес представляет исследование образцов серии С в области концентраций Mo до 15 вес.%, где молибденсодержащие фазы рентгенографически не регистрируются.

На основании детального изучения параметров ИК-спектров и спектров ЭПР Ti—Mo-оксидных систем, их изменений в процессах дегидратации-регидратации при различных температурах и сопоставления наблюдаемых спектров со спектрами Ti—Mo-ГПК, нанесенной на TiO_2 , было показано,^{107, 108} что на поверхности Ti—Mo-оксидного катализатора при его синтезе образуется Ti—Mo-ГПК, устойчивая до 723 К. Аналогичная картина наблюдалась для Si—Mo-оксидных систем.

Таким образом, в Ti—Mo-оксидных катализаторах, полученных введением ПМА в пасту гидроксида титана (серия А), в зависимости от содержания молибдена происходит образование нескольких фаз: твердого раствора молибдена в TiO_2 , Ti—Mo-ГПК и MoO_3 . При концентрациях молибдена менее 10 вес.% практически весь вводимый молибден растворяется в анатазе с образованием твердого раствора. Повышение содержания молибдена в катализаторе приводит к появлению на поверхности твердого раствора новых фаз: Ti—Mo-ГПК и MoO_3 . По мере увеличения содержания молибдена концентрация этих фаз увеличивается.

В Ti—Mo-катализаторах, полученных пропиткой анатаза раствором ПМА (серия С) с последующим прогреванием при 723 К, при концентрации Mo меньше 15 вес.% наблюдается образование Ti—Mo-ГПК, а при более высоких концентрациях молибдена наряду с ГПК присутствует MoO_3 . Полученная гетерополимолибденовая кислота характеризуется высокой термической устойчивостью (до 723 К).

Кислотные свойства. Наличие ГПК на поверхности Ti—Mo-оксидных катализаторов обуславливает их бренстедовскую кислотность.¹⁰ На значительную кислотность такого типа катализаторов и ее роль в каталитических реакциях указывалось достаточно давно,^{101, 109–112} когда еще не было установлено образование на поверхности катализатора ГПК.

IV. Термическая устойчивость молибденосодержащих соединений, механизм их распада, роль модифицирования

Остановимся еще на двух вопросах, которые имеют непосредственное отношение к рассмотренным выше проблемам. Это превращения ГПК под воздействием температуры, и влияние реакционной среды на эти превращения.

1. Массивные и нанесенные гетерополиоксиды

Рассмотрим эти вопросы на примере наиболее распространенных ГПК – фосформолибденовой и кремниймолибденовой.

ИК-Спектры Mo_{12} -ГПК (структура Кеггина), как уже указывалось выше, характерны (табл. 2) и Р-Мо-ГПК в области $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характеризуется интенсивными полосами поглощения при 805, 875, 965, 1065 см^{-1} (рис. 8). Прогревание ГПК в токе воздуха в течение двух часов при температуре 673 К не меняет вида спектра, что свидетельствует о сохранении структуры аниона Кеггина. После термической обработки ГПК при 723 К интенсивность полос поглощения, характерных для ГПК, резко уменьшается, вид спектра меняется: появляются полосы поглощения при 445 см^{-1} и в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 870 см^{-1} . При последующей обработке образца водой вновь образуется ГПК, о чем свидетельствует наличие полос поглощения при 805, 870, 965, 1065 см^{-1} в спектре гидратированного образца (рис. 8).

По данным РФА, образец, прокаленный при 723 К, представляет смесь двух фаз: MoO_3 и фазы со структурой, близкой к структуре Mo_4O_{11} . При обработке водой фаза MoO_3 сохраняется, однако наблюдается некоторое изменение в соотношении основных дифракционных линий на рентгенограмме гидратированного образца. Фаза со структурой типа Mo_4O_{11} после обработки водой исчезает.⁶⁷

По данным ЭПР, состояние ионов молибдена после прогревания образца при 723 К принципиально не изменяется: ионы молибдена имеют искаженное октаэдрическое окружение из атомов кислорода, близкое к окружению в ГПК. В Mo_4O_{11} большая часть ионов молибдена также имеет октаэдрическое окружение.

В ИК-спектре образца, прогретого при 773 К, наблюдаются полосы поглощения при 820, 865, 1000 см^{-1} , характерные для MoO_3 . После обработки образца водой появляется фаза Р-Мо-ГПК, а фаза MoO_3 методом ИКС не идентифицируется (она идентифицируется лишь методом РФА).

Сопоставление данных РФА и ИКС позволяет сделать следующие выводы. При термической обработке Р-Мо-ГПК в области температур ниже 623 К структура аниона Кеггина сохраняется, прогревание при 773 К и выше приводит к разрушению структуры аниона и образованию оксидов. В промежуточной области температур наблюдается перестройка аниона Кеггина с образованием гетерополимолибдата (полиоксида) со структурой, близкой к структуре

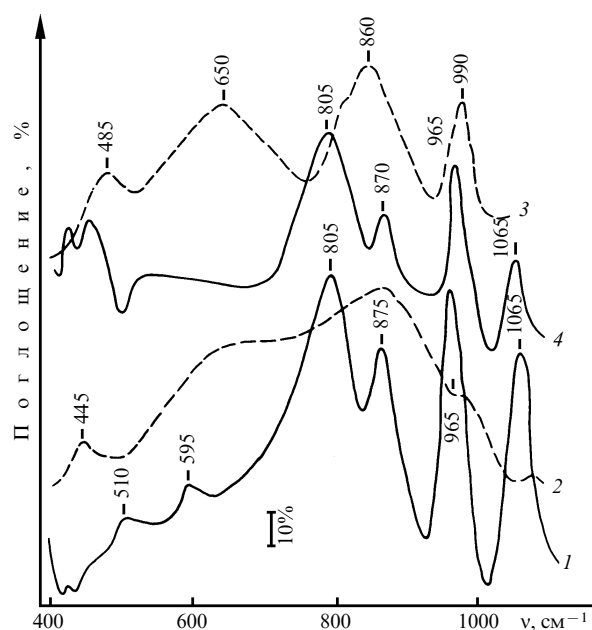


Рис. 8. ИК-Спектры Р-Мо-ГПК, прогретой при различных температурах: 1 – 673, 2 – 723, 3 – 773 К (спектр 4 относится к гидратированной Р-Мо-ГПК, прогретой при 723 К)

Mo_4O_{11} . Следует подчеркнуть, что сходство соединения Mo_4O_{11} и полиоксида (назовем это соединение Р-Мо-ангидридом) заключается в близости типа их структур, в то время как химическая природа их различна. При гидролизе гетерополимолибдат перестраивается в анион структуры Кеггина, т.е. процесс идет в обратном направлении.

С учетом приведенных результатов процесс, протекающий при термической обработке Р-Мо-ГПК, можно представить следующей схемой:



Из полученных результатов следует, что в области 723 К под воздействием воды наблюдается обратимая перестройка гетерополианиона в фосформолибденовый ангидрид со структурой типа Mo_4O_{11} . При 773 К этот Р-Мо-ангидрид (полиоксид) разрушается с образованием MoO_3 . То, что гетерополианион разрушается с промежуточным образованием соединения со структурой типа Mo_4O_{11} , показано для ряда ГПК и их солей.¹⁸ Интересно отметить, во-первых, что при добавлении воды к ангидриду образуется ГПК, откуда следует, что полиоксид есть продукт дегидратации ГПК, и, во-вторых, что координация ионов молибдена при переходе гетерополианиона в полиоксид принципиально не изменяется – остается искаженной октаэдрической. Это находит свое выражение в том, что способность к восстановлению ионов молибдена в ГПК и полиоксиде одинакова. Ниже приведены температуры восстановления ионов Mo^{6+} до Mo^{5+} водородом (в скобках приведена температура восстановления атомарным водородом) для некоторых ГПК, фосформолибденового полиоксида и MoO_3 (для сравнения):

Система	T, К
Si-Мо-ГПК/ SiO_2	373 (300)
Si-Мо-ГПК	373 (300)
Р-Мо-ГПК	373–423
MoO_3	623

Как видно, полисоединения восстанавливаются при одинаковых температурах, существенно более низких, чем температура восстановления MoO_3 .

Аналогичные данные были получены и для нанесенной системы.⁶⁷

Таблица 2. Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах (область $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) Mo_{12} -ГПК (структура Кеггина)

Si-Мо-ГПК		Р-Мо-ГПК		NH ₄ -соль Ti-Мо-ГПК данные ¹¹³
данные ¹¹³	данные ¹⁶	данные ¹¹³	данные ¹⁶	
999		1074	1070	1072
960	963	968	972	970
909	915	911		908
859	890	869	882	868
782	782	795	790	790

Исследование методом ИК-спектроскопии и РФА изменения фазового состава в зависимости от температуры прогрева $P-Mo$ -ГПК, нанесенной на SiO_2 , показало, что после прогрева при 673 К образец представляет смесь фаз: ГПК (основная фаза) и ангидрида. При повышении температуры прогрева до 723 К увеличивается содержание в образце гетерополимолибдата, а также появляется фаза оксида молибдена. Следовательно, при 723 К продолжается процесс перестройки аниона Кеггина. При последующем гидролизе образца, как и в случае массивной ГПК, фаза гетерополимолибдата исчезает, а фаза MoO_3 претерпевает изменения, вызванные, вероятно, текстурированием ее под воздействием воды. После прогрева при 773 К, по данным РФА, происходит полное разрушение структуры аниона с образованием оксида молибдена, т.е. в целом при термической дегидратации $P-Mo$ -ГПК, нанесенной на SiO_2 , наблюдаются те же этапы, что и в случае массивной ГПК.

Анализ изменений спектров нанесенной $Si-Mo$ -ГПК в процессе прогрева показывает, что начиная с температуры 673 К (для массивной при 573 К) наблюдается ее разрушение и образование MoO_3 , о чем свидетельствует появление новых полос поглощения при 860 см^{-1} ($\nu_{Mo-O-Mo}$) и 990 см^{-1} ($\nu_{Mo=O}$), являющихся наиболее характерными для спектра MoO_3 , а появление полос поглощения в области 1100 см^{-1} свидетельствует о присутствии SiO_2 (рис. 7, спектр 2).²⁹ Полное разрушение нанесенной $Si-Mo$ -ГПК с образованием MoO_3 и SiO_2 наблюдается при 773 К, ИК-спектр в этом случае представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных MoO_3 и SiO_2 . Таким образом, несмотря на то, что нанесение $Si-Mo$ -ГПК увеличивает его термостабильность по сравнению с массивной ГПК, характер их превращений в процессе термообработки не изменяется.

Следует отметить, что идентифицировать в этом случае по ИК-спектрам промежуточное соединение (ангидрид) пока не удалось (тем более это сложно сделать для $Si-Mo$ -оксидных катализаторов), что обусловлено низкой интенсивностью характеризующих его полос поглощения,¹¹⁴ однако, как и в случае, описанном для $P-Mo$ -ГПК, вплоть до температур дегидратации 773 К для $Si-Mo$ -оксидных систем наблюдаются обратимые изменения спектров при гидратации.

Модифицированные катализаторы. Как уже отмечалось, в состав сложных Mo -содержащих катализаторов часто вводят модификаторы, например фосфор (в виде ортофосфорной кислоты).^{115–117} При этом наблюдается изменение каталитических свойств системы. Однако роль фосфора чаще всего остается невыясненной. Есть данные об образовании при таком модифицировании P - и Mo -содержащих поверхностных фаз,^{115–118} т.е. влияние добавок фосфора может быть связано с химическими превращениями, приводящими к образованию $P-Mo$ -ГПК и ее солей, так как при добавлении ортофосфорной кислоты не только понижается pH среды, но и вводится элемент, способный выступать в роли гетероатома.

В работе⁶⁷ была рассмотрена возможность образования $P-Mo$ -ГПК при модифицировании молибдата кальция ортофосфорной кислотой. В ИК-спектре $P-Mo$ -ГПК, нанесенной на $CaMoO_4$, снятом на фоне поглощения молибдата (рис. 9), полосы в области $800–900\text{ см}^{-1}$, характерные для ГПК, не проявляются. Четко проявляются лишь полосы поглощения при 960 и 1065 см^{-1} , характерные для колебания связи $Mo=O$, и колебания центрального PO_4 -тетраэдра в анионе ГПК соответственно (рис. 9, спектр 4). Спектр нанесенной ГПК, снятый с компенсацией поглощения носителя, совпадает со спектром массивной ГПК (рис. 9, спектр 1), т.е. полученные результаты указывают на возможность достаточно надежной идентификации $P-Mo$ -ГПК на поверхности $CaMoO_4$ по ИК-спектрам.

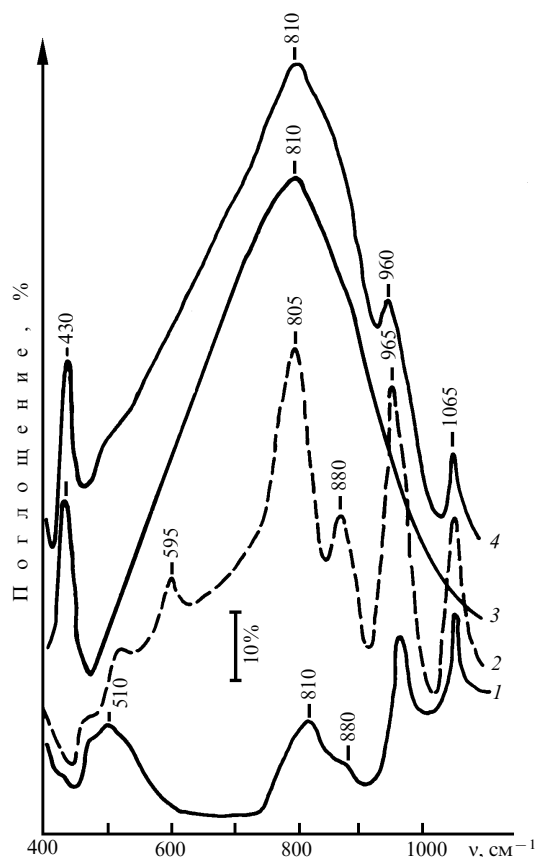


Рис. 9. ИК-Спектры $P-Mo$ -ГПК (1), $CaMoO_4$ (2) и $P-Mo$ -ГПК, нанесенной на $CaMoO_4$ (3). Для сравнения приведен спектр $P-Mo$ -ГПК, нанесенной на $CaMoO_4$, снятый с компенсацией поглощения молибдата

Введение сверхстехиометрического количества молибдена в $CaMoO_4$ путем обработки молибдата раствором парамолибдата аммония с последующей термической обработкой при 773 К приводит к образованию фазы MoO_3 (рис. 10). В этом случае наряду с полосой поглощения 430 см^{-1} и интенсивным поглощением в области $600–860\text{ см}^{-1}$, характерными для молибдата, наблюдаются полосы поглощения при 475, 610, 820, 860, 995 см^{-1} , характерные для оксида молибдена (рис. 10, спектр 2). При использовании методики компенсации удастся выделить спектр $CaMoO_4$, полностью совпадающий с первоначальным, что свидетельствует о сохранении симметрии молибдена в $CaMoO_4$ при введении сверхстехиометрического количества MoO_3 и об образовании индивидуальной фазы MoO_3 . Аналогичный эффект наблюдали для молибдата магния, содержащего сверхстехиометрическое количество MoO_3 .¹¹⁹

Обработка катализатора $CaMoO_4-MoO_3$ раствором ортофосфорной кислоты вызывает значительные изменения в ИК-спектре. Интенсивность полосы поглощения, характеризующей MoO_3 , уменьшается, и появляются новые полосы поглощения при 965 и 1065 см^{-1} (рис. 10, спектр 3). Как было показано выше, эти полосы поглощения характеризуют нанесенную на молибдат $P-Mo$ -ГПК.

Прогревание катализатора при 623 К не меняет вида спектра, что свидетельствует об устойчивости образующейся ГПК при этой температуре. Исчезновение полос поглощения, характерных для ГПК, т.е. разрушение структуры аниона, наблюдается после прогрева катализатора при 673 К.

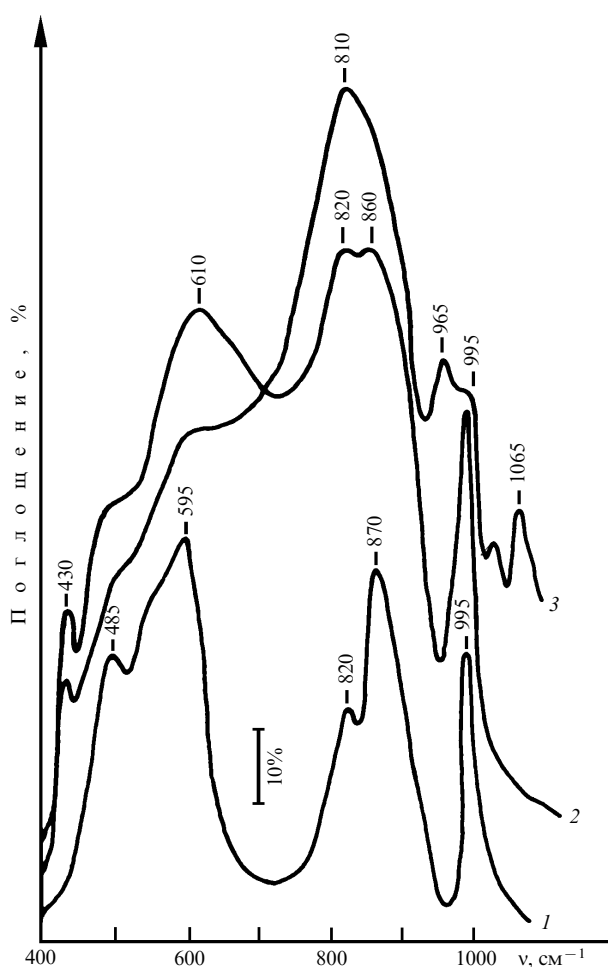


Рис. 10. ИК-Спектры MoO_3 (1) и CaMoO_4 , модифицированного молибденом (10 вес. %) (2); 3 – то же после введения фосфора

Таким образом, при модифицировании молибдата кальция, содержащего сверхстехиометрическое количество молибдена, фосфорной кислотой образуется P–Mo-гетерополиоксид, устойчивая до 623 К.

V. Заключение

Проведенное рассмотрение литературного материала показало, что методы колебательной спектроскопии, получившие широкое применение для исследования молекулярной структуры гетерополиоксидов, могут быть в полной мере использованы и при идентификации этих соединений в случае их нанесения на носители и формирования соединений на носителях при приготовлении нанесенных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов. В данном обзоре мы не останавливались подробно на детальной интерпретации спектров ГПС, учитывая тот факт, что в литературе имеются прекрасные обзоры по этому вопросу (см., например, ^{13, 15–17, 24}). Отметим лишь, что для сложных молекул полный анализ нормальных колебаний трудноосуществим и поэтому отнесение полос поглощения проводится чаще всего в приближении групповых колебаний.¹⁶

В гетерополианионе Кеггина выделяют группы атомов, колебания которых незначительно зависят от колебаний других атомов: 12 концевых кратных связей $\text{Mo}=\text{O}$, 12 почти линейных и 12 мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ и 12 простых связей $\text{M}-\text{O}$, в которых атомы кислорода являются общими для трех атомов молибдена и центрального гетероатома.

Согласно общепринятым представлениям,^{16, 17} в области $900-800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, а ниже 600 см^{-1} колебания связей $\text{Mo}-\text{O}$. Полосы ниже 300 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям каркаса аниона. Колебания центрального тетраэдра проявляются в области $1100-800$ и 600 см^{-1} . В области $900-100\text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания связи $\text{Mo}=\text{O}$.

ИК-спектры Mo_{12} -ГПК (структура Кеггина) характерны, это позволяет использовать их для идентификации молекулярной структуры гетерополиоксидов.

Показано, что Mo_6 -ГПС, в которых центральными атомами являются ионы переходных металлов (меди, кобальта, железа), являются неустойчивыми. При их нанесении имеет место сильное химическое взаимодействие с носителями.

Чрезвычайно важным, на наш взгляд, является факт, свидетельствующий о перестройке гетерополианиона при его нанесении в зависимости от кислотно-основных свойств носителя. При нанесении на SiO_2 Mo_6 -ГПК перестраиваются в смешанные $\text{Si}-\text{Mo}_{12}-\text{M}$ -ГПС, в координационной сфере которых катионы переходных металлов замещают ионы молибдена. При нанесении на оксид алюминия гетерополимолибденовые соединения меди, кобальта и железа переходят в соединения алюминия (при участии поверхностных ионов носителя).

На поверхности SiO_2 и TiO_2 Mo_{12} -ГПС сохраняются, а на Al_2O_3 при низких содержаниях последних разрушаются, а при высоких происходит формирование $\text{Al}-\text{Mo}_6$ -ГПС.

Подробное рассмотрение процессов, протекающих на поверхности TiO_2 -, SiO_2 - и Al_2O_3 -носителей при формировании нанесенных молибденсодержащих катализаторов, позволило показать широкие возможности колебательной спектроскопии в идентификации и генезисе соединений, образующихся на поверхности носителя и с его участием.

Разработаны спектральные критерии идентификации ГПС на носителях, в том числе в условиях дефицита спектральной информации, позволяющие получать надежные сведения о формирующихся соединениях. Установлено, что, как правило, осуществляется глубокое взаимодействие активного компонента с носителем вплоть до формирования новых соединений с его участием. Прослежено образование различного рода ГПС на поверхности носителей, тип которых определяется кислотно-основными свойствами носителя.

Подробный сравнительный анализ имеющихся в литературе данных о проявлении кислотных свойств (по крайней мере протонной кислотности) подобного типа катализаторами и нанесенными ГПС позволил показать, что наличие сильной протонной кислотности является необходимым критерием доказательства образования ГПС на поверхности носителей при формировании катализаторов.

В настоящее время уже в большом количестве работ продемонстрирована существенная роль такого типа центров (равно как роль формирующихся на поверхности носителей ГПС) в каталитических процессах.^{3, 54, 67, 89, 106, 110, 120–124} При этом отмечается,⁶⁷ что, по крайней мере в некоторых процессах, в частности при окислении пропилена и метанола, ГПС сохраняются и после воздействия реакционной среды при температурах и в условиях катализа.

Прослеженная зависимость процессов разложения массивных и нанесенных ГПК позволила установить формирование при их дегидратации ангидридов кислот, которые при гидратации могут обратимо превращаться в исходные ГПС.

Показана возможность формирования ГПС на поверхности молибдатов со сверхстехиометрическим содержанием молибдена при их модифицировании кислотами, например фосфорной.

Литература

- Y. Konishi, Y. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda. *J. Catal.*, **77**, 169 (1982)
- K. Kurzinger, G. Emig, H. Hoffmann. In *Proc. 8th Intern. Congress on Catal. Vol. 5*. Berlin (West). 1984. С. 499
- И. В. Кожевников, К. И. Матвеев. *Успехи химии*, **51**, 1875 (1982)
- M. Misono. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **29**, 269 (1987)
- Н. Н. Чумаченко, Т. П. Горшкова, Д. В. Тарасова. В кн. *Матер. Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления катализаторов"*. Новосибирск. 1983. С. 24
- Пат. 57-12830 Япония; РЖХим., 11Н213Р (1983)
- Л. Я. Марголис. *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*. Химия, Москва. 1977
- О. И. Гончарова, Т. М. Юрьева, А. А. Давыдов. *Кинетика и катализ*, **27**, 942 (1986)
- О. И. Гончарова, А. А. Давыдов, Т. М. Юрьева, Т. Х. Шохирева. *Кинетика и катализ*, **24**, 683 (1983)
- О. И. Goncharova, A. A. Davydov, T. M. Yurieva, T. Kh. Shokhireva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 119 (1982)
- О. И. Гончарова, А. А. Давыдов, Т. М. Юрьева. *Кинетика и катализ*, **25**, 152 (1984)
- F. Castellan, J. C. J. Bart, N. Vaghi, N. Giordano. *J. Catal.*, **42**, 162 (1976)
- Э. Н. Юрченко. *Журн. структур. химии*, **28** (3), 133 (1987)
- А. А. Давыдов, О. И. Гончарова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **50**, 76 (1989)
- Л. П. Казанский, А. М. Голубев. В кн. *Химия соединений Мо и W*. Наука, Новосибирск. 1979. С. 66
- Л. П. Казанский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 502 (1975)
- Э. Н. Юрченко. В кн. *Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов*. Наука, Новосибирск. 1986. С. 254
- S. Rocchiccioli-Deltshoff, R. Thouvenot. *J. Chem. Res. (S)*, 46 (1977)
- Э. Н. Юрченко, Л. Г. Детушева, И. П. Оленькова, О. И. Гончарова, Г. С. Литвак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 56 (1984)
- Э. Н. Юрченко, И. П. Оленькова, О. И. Гончарова, Л. Г. Детушева, Г. С. Литвак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 50 (1984)
- N. Giordano. *Chim. e Ind.*, **61** (4), 283 (1979)
- G. A. Parks. *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965)
- G. A. Tsigdinas. In *Topics Current Chemistry. Vol. 76*. Springer-Verlag, Berlin, 1978. P. 1
- Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын. *Успехи химии*, **21**, 1189 (1974)
- Е. А. Паукштис, О. И. Гончарова, Э. Н. Юрченко, Т. М. Юрьева. *Кинетика и катализ*, **27**, 463 (1986)
- Е. А. Паукштис, Э. Н. Юрченко. *Успехи химии*, **52**, 428 (1983)
- T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono. *J. Catal.*, **83**, 121 (1983)
- M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W. Y. Lece. In *Proc. 7th Intern. Congress on Catal. Tokyo*. 1980. B. 27
- V. M. Mastikhin, S. M. Kulikov, A. W. Nosov, I. V. Kozhevnikov, I. L. Mudrakovsky. *J. Mol. Catal.*, **60**, 65 (1990)
- Э. Н. Юрченко, Г. Н. Кустова, С. С. Бацанов. В кн. *Колебательные спектры неорганических соединений*. Наука, Новосибирск. 1981. С. 82
- S. F. West, L. F. Audrieth. *J. Phys. Chem.*, **59**, 1069 (1955)
- А. А. Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов*. Наука, Новосибирск. 1984.
- D. A. Arendarskii, E. A. Paukshtis, Z. R. Ismagilov, E. N. Yurchenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **28**, 195 (1985)
- Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. В кн. *Химия каталитических процессов*. Мир, Москва. 1981. С. 399
- М. И. Лосев, А. А. Слинкин. В кн. *Кинетика и катализ. Т. 7 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва. 1980. С. 3
- F. E. Massoth. *Adv. Catal.* **27**, 265 (1978)
- T. Fransen, O. Van der Meer, P. Mars. *J. Catal.*, **42**, 79 (1976)
- А. Н. Старцев, Э. А. Демин, Б. Н. Кузнецов, Е. М. Челганов, Ю. И. Ермаков. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **20**, 1167 (1977)
- B. N. Kuznetsov, O. N. Kimkhai, D. Gutschik, A. N. Startsev, G. K. Borekov. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **493** (10), 149 (1982)
- N. K. Nag, T. Fransen, P. Mars. *J. Catal.*, **68**, 77 (1981)
- A. A. Lapez, F. J. Gill, J. M. Galleja, V. Fernandes. *J. Raman. Spectrosc.*, **11**, 454 (1981)
- L. Wang, W. K. Hall. *J. Catal.*, **77**, 232 (1982)
- M. A. Aulmahn, G. J. Siri, M. N. Blanco, C. V. Caceres, H. J. Thomas. *Appl. Catal.*, **7**, 139 (1983)
- А. А. Спожакина, Н. Г. Костова, И. А. Цоловски, Д. М. Шопов. *Кинетика и катализ*, **23**, 456 (1982)
- Л. П. Милова, Л. М. Плясова, Н. М. Зайдман, С. В. Кетчик, Г. А. Валиулина, К. Г. Рихтер. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **17**, 148 (1981)
- С. В. Кетчик, Л. М. Плясова, К. Г. Рихтер, Л. П. Милова, Н. М. Зайдман, В. Ф. Ануфриенко, Р. Г. Равилов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **17**, 153 (1981)
- N. Giordano, A. Vaghi, J. C. J. Bart, A. Castellan. *J. Catal.*, **38**, 11 (1975)
- F. K. Schmidt, Kim En Xva, B. V. Timashkova, S. M. Krasnopol'skaya, N. E. Baner, N. N. Orlova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 283 (1980)
- К. Н. Ирисова, Н. П. Абрамкина, В. К. Смирнов, Б. К. Нефедов. *Химия и технол. топлив и масел*, 16 (1983)
- H. Jeziorowski, H. Knozinger. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1166 (1979)
- H. Knozinger, H. Jeziorowski. *J. Phys. Chem.*, **82**, 2002 (1978)
- N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vagni, A. Castellan, O. Mattinatti. *J. Catal.*, **36**, 81 (1975)
- N. Giordano, A. Castellan, J. C. J. Bart, A. Vagni, F. Compadelli. *J. Catal.*, **37**, 204 (1975)
- N. Giordano. *Chim. e Ind.*, **61**, 283 (1979)
- G. W. Keulks, J. I. Hall, C. Daniel, K. Jezuki. *J. Catal.*, **34**, 79 (1974)
- Р. Рипан, Н. Четяну. *Неорганическая химия. Т. 2*. Мир, Москва, 1972
- К. Танабе. *Твердые кислоты и основания*. Мир, Москва. 1973
- Ф. К. Шмидт, Ким Ен Хва, К. П. Жданова, Б. В. Тимашкова, Н. В. Алексеева. В кн. *Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах*. Изд-во Иркутск. гос. ун-та, Иркутск. 1982. С. 113
- Г. Н. Асмолов, О. В. Крылов. *Кинетика и катализ*, **11**, 1028 (1970)
- T. Edmonds, P. C. H. Mitchell. *J. Catal.*, **64**, 491 (1980)
- J. Medema, C. Van Stam, V. H. J. De Beer, A. J. A. Konings. *J. Catal.*, **53**, 386 (1978)
- M. Che, F. Figueras, M. Forissier, J. Mc Ateer, M. Peppin, J. L. Paptifaix, H. Praliand. In *Proc. 6th Intern. Congr. Catal. Vol. 1*. Chem. Soc. Burlington House, London. 1976. P. 261
- D. S. Zing, L. L. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2898 (1980)
- F. R. Brawn, L. L. Makovski, K. H. Rhee. *J. Catal.*, **50**, 162 (1977)
- A. Cimino, B. A. De Angelis. *J. Catal.*, **36**, 11 (1975)
- И. Тихы, Т. В. Андрушкевич, Л. М. Плясова. В кн. *Тр. I Международ. симпозиума по гетерогенному катализу. Ч. 2*. Варна. 1979. С. 99
- Т. М. Юрьева, Т. Х. Шохирева, О. И. Гончарова, Г. К. Боресков. *Кинетика и катализ*, **26**, 1439 (1985)
- О. И. Goncharova, G. K. Borekov, T. M. Yurieva, E. N. Yurchenko, N. N. Boldyreva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 349 (1981)
- J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit. *J. Catal.*, **15**, 174 (1969)
- R. K. Mohana, R. Gobetto, A. Iannibello, A. Zecchina. *J. Catal.*, **119**, 512 (1989)
- А. Ф. Уэмис. В кн. *Структурная неорганическая химия. Т. 2*. Мир, Москва. 1987. С. 694
- О. И. Гончарова. *Дис. канд. хим. наук*. Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск. 1985
- N. Giordano, M. Padovan, A. Vagni, J. C. J. Bart, A. Castellan. *J. Catal.*, **38**, 1 (1975)
- N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vagni. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, 305 (1975)
- V. Ragaini, G. Matarrese, N. Giordano, J. C. J. Bart. *J. Royal Netherl. Chem. Soc.*, **97** (4), 97 (1978)
- B. J. Parsans, M. Ternan. *Proc. 6th Intern. Congr. Catal. Vol. 2*. Chem. Soc. Burlington House, London. 1976. P. 965
- Sh. Yamadaya, T. Kabe, M. Oba, V. Miki. *J. Nat. Chem. Lab. Ind.*, **71**, 483 (1976)
- F. E. Kiviat, L. Petrakis. *J. Phys. Chem.*, **77**, 1232 (1973)
- T. Fransen, O. Van der Meer, P. Mars. *J. Phys. Chem.*, **80**, 2103 (1976)
- C. P. Cheng, G. L. Schader. *Spectrosc. Lett.*, **12**, 857 (1979)
- K. Segawa, W. K. Hall. *J. Catal.*, **76**, 133 (1982)

82. А.А.Давыдов, О.И.Гончарова. *Кинетика и катализ*, **25**, 905 (1984)
83. H.Praliand, M.Forissier. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 451 (1978)
84. *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.* Chem. Soc. Burlington House, London. 1976.
85. R.Thomas, K.Mittelmeijer, M.C.Hazeleger, F.P. Kerkhot, J.Mouliyn. In *Chemistry and Uses of Molibdenum (Proc. 3th Intern. Conference. Ann. Arbor)*. Michigan. 1979. P.85
86. И.Н.Маров, Н.А.Костромина. *ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений*. Наука, Москва. 1979
87. Ф.С.Гаджиева, Г.К.Боресков, В.Ф.Ануфриенко. *Докл. АН СССР*, **265** 6 638 (1983)
88. N.G.Maksimov, V.F.Anufrienko, T.M.Yurieva, T.Kh. Shokhireva, N.N.Chumachenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 93 (1980)
89. Т.Х.Шохирева. *Дис. канд. хим. наук*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск. 1983
90. M.Che, M.Fournier, J.P.Launey. *J.Chem. Phys.*, **71**, 1954 (1979)
91. M.Akimoto, E.Echigoja. *J. Catal.*, **29**, 191 (1973)
92. M.Akimoto, E.Echigoja. *Chem. Lett.*, 305 (1972)
93. V.Ragaini, G.Mataresse, N.Giordano, J.C.J.Bart. *Rec. trav. Chem.*, **97**, 97 (1978)
94. K.Maruyama, H.Hattori, K.Tanabe. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **50**, 86 (1977)
95. C.Naccache, J.Bandiera, M.Defaux. *J.Catal.*, **25**, 334 (1972)
96. A.Castellan, J.C.Bart, A.Vagni, N.Giordano. *J. Catal.*, **42**, 162 (1976)
97. V.Ragaini. *J. Catal.*, **42**, 381 (1976)
98. N.Giordano, M.Meazza, A.Castellan, J.C.J.Bart, V.Ragaini. *J.Catal.*, **50**, 342 (1977)
99. Т.Г.Алхазов, К.Ю.Аджамов, А.К.Ханмамедова. *Успехи химии*, **51**, 950 (1982)
100. Ф.Б.Касумов, Н.Х.Аллахвердова, К.Ю.Аджамов. *Аз. хим. журн.*, 19 (1978)
101. D.Vanhove, S.R.Op, A.Fernandes, M.Blanchard. *J. Catal.*, **57**, 253 (1979)
102. К.М.Касумов, Н.Х.Аллахвердова, К.Ю.Аджамов, К.М.Мехтиев. *Аз. хим. журн.*, 102 (1979)
103. Я.Г.Горощенко. *Химия титана*. Наукова думка, Киев. 1970
104. К.Ю.Аджамов, А.К.Сенгихина, Т.Г.Алхазов, К.М.Мехтиев. *Кинетика и катализ*, **16**, 686 (1975)
105. A.A.Davydov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 377 (1982)
106. A.A.Davydov. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley and Sons, Chichester. 1990
107. Ru-Tao Kyi. *Phys. Rev.*, **128**, 151 (1962)
108. G.A.Kravets, T.Kh.Shokhireva, V.F.Anufrienko, T.M.Yurieva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 95 (1982)
109. M.Ai. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 1328 (1976)
110. A.A.Davidov, A.A.Efremov, F.B.Kasumov, K.Yu.Adzhamov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 29 (1981)
111. A.Masamichi, E.Echigoja. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 1909 (1973)
112. S.Okasaki, N.Ohsuka, T.Iisuka, K.Tanabe. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 654 (1976)
113. N.E.Sharpless, J.S.Manday. *Anal. Chem.*, **29**, 1619 (1957)
114. A.A.Davydov, T.G.Kuznetsova, T.V.Andrushkevich. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 173 (1986)
115. Ф.Рушала, П.А.Ширяев, М.Ю.Кутырев, М.Я.Кушнарев, Д.П.Шашкин. *Кинетика и катализ*, **22**, 1307 (1981)
116. M.Minra, Y.Marikawa, T.Shirasaki. *J.Catal.*, **39**, 22 (1975)
117. Пат. 4220802 США; РЖхим., 9Н45П (1981)
118. Пат. 960201 США
119. W.Oganowska, J.Hanuza, B.Jezowska-Trzebitowska, J.Wrzyszcz. *J.Catal.*, **39**, 161 (1975)
120. Y.Izumi, R.Hasebe, K.Urabe. *J.Catal.*, **84**, 402 (1983)
121. Y.Izumi, K.Urabe. *Chem. Lett.*, 663 (1981)
122. Cl.Rocchiccioli-Deltcheff, M.Amirouche, G.Herve, M. Fournier, M.Che, J.-M. Tatibouet. *J. Catal.*, **126**, 591 (1990)
123. R.Ohtsuka, J.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **63**, 2076 (1990)
124. R.Ohtsuka, Y.Morioka, J.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **63**, 2071 (1990)

THE USAGE OF IR- SPECTROSCOPY FOR INVESTIGATION OF THE CATALYSTS BASED OF GETEROPOLYMOLIBDENUM COMPOUNDS ON OXIDES SUPPORTS

A.A.Davydov, O.I.Goncharova

Institute of Catalysis, Siberian Division of Russian Academy of Sciences

Prospekt Akademika Lavrent'eva, 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, fax (383-2)35-5766

In the review we generalized the experimental data on IR-spectroscopic identification of the compounds formed on the surface of different (with respect to their properties) supports upon deposition of geteropolycompounds. The analysis of their spectral peculiarities depending on the type of geteropolycompounds, the nature of central ion and the support was performed. The pioneer attempts to study the acidic properties of such systems were accomplished. The possibilities of IR-spectroscopic identification of the surface compounds produced upon preparation of the supported catalysts, containing Mo and W and also upon modification of such systems were elucidated.

Bibliography – 124 references.