

54
489

с

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ
Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Л. И. ЛАФЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ
И РАЗЛОЖЕНИЯ СПИРТОВ НА γ - Al_2O_3
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

073 физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва—1968

СК

Работа выполнена в Лаборатории исследования катализаторов Института органической химии им.Н.Д.Велинского АН СССР.

Научные руководители:

профессор, доктор химических наук

А.М.Рубинштейн

старший науч.сотр., кандидат химических наук

В.И.Якерсон

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

В.Б.Казанский

доктор химических наук

В.И.Дыгин

Коллективный оппонент:

Университет дружбы народов им.Патриса Лумумбы.

Автореферат разослан "___" _____ 1968 года.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1968 года.

на заседании Ученого Совета ИОХ АН СССР, Москва, Ленинский проспект, дом 47, в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института после сообщения о защите в газете.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
кандидат хим.наук

Г.И.Леви
(Г.И.Леви)

Центральная научная
библиотека
Академии наук и высшей школы СССР

54
А 89

Управление гетерогенными каталитическими процессами, удельный вес которых в химической промышленности весьма велик, невозможно без создания теории каталитического действия, одной из существенных сторон которой является знание механизма взаимодействия адсорбат-адсорбент и состояния адсорбированных молекул. Современные методы анализа позволяют получить исчерпывающую информацию о составе продуктов каталитического превращения и весьма значительную - о характере поверхностных структур и адсорбционных комплексов, через которые протекает акт катализа. За последние 10-12 лет большой вклад в решение вопроса о механизме взаимодействия катализатора с веществом внесли спектроскопические методы, особенно метод ИК-спектроскопии, позволяющий обнаружить на поверхности катализаторов ряд адсорбционных состояний. В отличие от других методов он дает возможность обнаружить отдельные связи в комплексе на поверхности и затем представить картину взаимодействия вещества с катализатором.

Несмотря на бурное развитие метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, ряд принципиальных вопросов остается нерешенным. Некоторые из этих вопросов, связанные с разработкой методики эксперимента и с применением теории колебательной спектроскопии к изучению спектров адсорбированных молекул на примере взаимодействия спиртов и продуктов их разложения с поверхностью окиси алюминия рассмотрены в диссертации. Задачами настоящей работы являлись: а) разработка методики эксперимента, позволяющей получать надежные и воспроизводимые результаты, б) выяснение природы полос поглощения появ-

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

ляющихся в спектре адсорбента еще до адсорбции, в) исследование формы адсорбции спиртов и продуктов их разложения в широком интервале температур и г) изучение природы карбонатно-карбоксилатных структур, возникающих на поверхности катализатора при адсорбции спиртов и продуктов их разложения. При постановке работы в таком плане имелось в виду, что она дает достаточно полную картину взаимодействия в системе спирт-окись алюминия в широком интервале температур, позволит устранить неясности и противоречия, имеющиеся в литературе по этому вопросу, и, что особенно важно с точки зрения катализе — достаточно надежно оценить роль различных форм адсорбции в каталитических превращениях.

ГЛАВА I

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой главе диссертации систематизирован литературный материал по применению инфракрасной спектроскопии к изучению хемосорбции спиртов на окисных катализаторах. Результаты работ рассмотрены с точки зрения надежности полученных экспериментальных данных и связанными с этим вопросами их интерпретации. Значительная часть литературы обсуждена в III главе, в которой рассматривается вопрос о природе полос поглощения в спектрах катализаторов и адсорбентов, возникающих еще до адсорбции исследуемых веществ.

ГЛАВА II

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовались спирты и продукты их разложения: легкий и тяжелый метиловые спирты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); диметиловый эфир, легкий и тяжелый изопропиловые спирты ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $t\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), пропилен. С целью определения участия гидроксильных групп в адсорбции, поверхность катализатора гидратировали легкой (H_2O) или тяжелой (D_2O) водой. Для выяснения природы карбонатно-карбоксилатных структур в качестве адсорбатов применяли CO и CO_2 . Адсорбентом служила $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $\sim 500 \text{ м}^2/\text{гр.}$, полученная методом осаждения при постоянном pH. Образцы катализатора для проведения опытов готовили путем седиментации из изопропанола и наносили в виде пасты на пластинки из CaF_2 или NaCl . "Толщина" образцов составляла 2-3 $\text{мг}/\text{см}^2$, пропускание в области $3800 \text{ см}^{-1} \sim 40\%$. Для обезгаживания образцов и напуска адсорбатов применяли стеклянную цельнопаянную вакуумно-адсорбционную установку. Вакуумная и термическая обработка образцов, съемка спектров газовой фазы и катализатора с адсорбированными молекулами проводилась в специально сконструированной высокотемпературной стеклянной вакуумной камере, в условиях, исключающих попадание паров масла на поверхность и вакуумной смазки кранов на образец катализатора. ИК-спектры адсорбированных молекул регистрировались в спектральной области $900\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ на приборах UR-20 и ИКС-14 (последний был снабжен дополнительной призмой из CaF_2). Образцы катали-

затора перед проведением опытов обезгаживали в вакууме $\sim 10^{-5}$ торр при 450°C , затем обрабатывали сухим кислородом при 450° и вновь откачивали при этой температуре до давления $10^{-5}-10^{-6}$ торр. Такая обработка катализатора проводилась до исчезновения из спектра полос поглощения в области $1000-1700\text{ см}^{-1}$, которые, как показано в диссертации, принадлежат не самой окиси алюминия, а адсорбированному на ее поверхности примесям, содержащим связи углерод-кислород. Только после этого проводился напуск адсорбатов при различных температурах адсорбции в интервале $20-450^{\circ}$.

ГЛАВА III.

О ВОЗМОЖНОЙ ПРИРОДЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДО ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

До последнего времени ряд авторов наблюдал в ИК-спектрах самых различных адсорбентов в области $1000-1700\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения, происхождение которых оставалось неясным. Во многих случаях автором не удавалось удалить структуры, которым принадлежат эти полосы и, в результате, адсорбция проводилась на загрязненной поверхности, что, бесспорно искажало результаты исследования. На основании литературных и собственных экспериментальных данных сделан вывод о том, что источником появления полос поглощения в этой области спектра являются: а) пары масла насосов и вакуумной смазки кранов, б) пары органических веществ, содержащихся в атмосфере и в) вещества, используемые при получении образцов катали-

заторов, пригодных для ИК-исследования. Показано, что ответственными за появление полос поглощения в указанной области являются карбонатно-карбоксилатные поверхностные соединения. Отмечено, что широко распространенная методика спектрального исследования нуждается в улучшении, и что выводы многих спектральных работ, основанные на факте обнаружения полос поглощения в области $1000-1700\text{ см}^{-1}$ необходимо пересмотреть.

ГЛАВА IV

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МЕТИЛОВОГО И ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТОВ

С целью более надежной интерпретации спектральных данных и определения структуры адсорбционных комплексов, возникающих на поверхности катализатора, был проведен теоретический анализ колебательного спектра метилового и изопропилового спиртов. Для перехода от спектральных характеристик к силовым параметрам молекул была использована теория колебательных спектров многоатомных молекул. Задача сводилась к составлению и решению векового уравнения $|\text{Tr } U_q - \lambda| = 0$, где Tr - матрица кинематических коэффициентов, U_q - матрица силовых постоянных, λ - характеристические числа, являющиеся квадратами частот колебаний. Расчет проводился по валентно-оптической схеме на электронной вычислительной машине "Стрела Эп". Колебательный спектр метилового спирта удовлетворительно описывается при помощи 16 силовых постоянных, для достаточно активного определения которых использовано 26 частот в спект-

рах легкого и трех дейтерозамещенных метиловых спиртов. Вычислены частоты и нормированные формы колебаний в координатах симметрии (Cs) для CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH и CD_3OD . Вычисленные частоты колебаний находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными. Проведенный расчет позволил уточнить отнесение частот в спектре метилового спирта, и, кроме того, обсудить характер спектральных изменений при хемосорбции спирта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, что образование связи с поверхностью через водород метильной группы спирта будет приводить к изменению величины силовой постоянной и к понижению частоты валентного колебания C-H связи. Из расчета следует, что при образовании координационной связи между атомом кислорода спирта или диметилового эфира и атомом алюминия решетки катализатора, значения частот валентных колебаний CH_3 -групп будут сдвигаться в сторону значений, характерных для CH_3 -групп в парафинах. Аналогичным образом были вычислены частоты и нормированные формы колебаний для 7 изопропиловых спиртов / $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CHOD}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ /, что дало нам возможность интерпретировать спектральную картину при адсорбции изопропанола на окиси алюминия.

Проведенный в диссертации анализ колебательного спектра молекул метилового и изопропилового спиртов показывает необходимость привлечения теории колебаний для правильного отнесения частот в спектре, а также для выявления характера взаимодействия молекул на поверхности адсорбента.

АДСОРБЦИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ СПИРТОВ НА $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

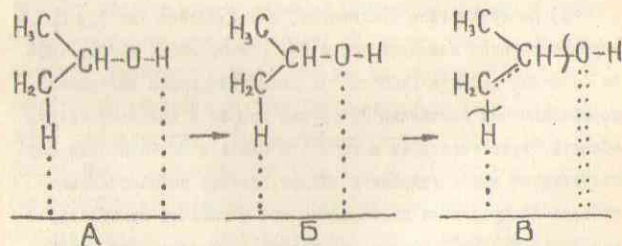
I. ИК-спектры адсорбированного изопропилового спирта

Была исследована адсорбция легкого ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и "тяжелого" ($i\text{-C}_3\text{D}_7\text{OD}$) спиртов на гидратированной и дегидратированной при 450° поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале $20\text{--}400^\circ$ с исследованием устойчивости поверхностных форм при вакуумной ($10^{-3}\text{--}10^{-6}$ торр), термической ($20\text{--}600^\circ$) и гидролитической (пары H_2O и D_2O) обработке. В ИК-спектрах адсорбированного спирта обнаружено две группы полос поглощения, различно относящихся к вакуумной, термической и гидролитической обработке. Это позволило сделать вывод о том, что на поверхности окиси алюминия имеется, по крайней мере, две формы адсорбированного изопропанола: форма а), образующаяся при 20° и форма б) - при 350° .

а) Поверхностное соединение, образующееся уже при 20° , характеризуется наличием групп CH_3 (2956 , 2868 , 1470 и 1384 cm^{-1}) и CH_2 (2920 и 1460 cm^{-1}). Смещение полосы поглощения деформационных колебаний OH-группы спирта в высокочастотную область свидетельствует о том, что связь с поверхностью осуществляется через гидроксил спирта. Расчет колебательного спектра изопропанола показывает, что в сложном колебании, с частотой 1393 cm^{-1} принимает участие деформационное колебание OH-группы. Участие OH-группы спирта в образовании связи с поверхностью должно приводить к смещению этой полосы, что и наблюдается в ИК-спектре (дублет $1398\text{--}1383$ cm^{-1} становится

одиночной полосой). Расчет показывает также, что валентные колебания CH_3 -групп обладают сильной характеристичностью и смещение полос поглощения этих групп в адсорбированном состоянии по сравнению с полосами для газовой фазы свидетельствует о влиянии поверхности непосредственно на эти группы.

Таким образом исходный спирт претерпевает двухточечную адсорбцию. При этом в связи с поверхностью участвуют водороды метильной и гидроксильной групп (А). Структура (А) может переходить далее в (Б), где кислород OH -группы спирта связан координационной связью с атомом алюминия решетки катализатора; прочность связи при этом повышается. И, наконец, в активном комплексе (В) происходит перераспределение связей с образованием пропилена (фиг. 1):



б) Поверхностное соединение, характеризующееся появлением при 350° двух полос поглощения при 1575 и 1460 см^{-1} . Это можно рассматривать как "карбоксилатное", оно образуется при высоких температурах адсорбции как следствие побочных

процессов. Эта структура частично удаётся при прогревании образца в вакууме при $450-500^\circ$, а полностью только при окислительной обработке. Следовательно она не может являться промежуточным комплексом в реакции дегидратации (температура протекания которой значительно ниже, -250°). При адсорбции полностью дейтерированного изопропанола наблюдается те же самые полосы поглощения (1575 и 1460 см^{-1}), что позволяет отнести эту поверхностную структуру к ионизированной карбоксильной группе.

Для выяснения роли пропилена при дегидратации изопропилового спирта были исследованы ИК-спектры пропилена, адсорбированного на поверхности окиси алюминия в интервале температур $20-400^\circ$. Вплоть до 250° пропилен не адсорбировался и в спектре образца не наблюдалось полос поглощения адсорбированной фазы. При адсорбции пропилена при 250° и выше в ИК-спектре образца появляются полосы поглощения продуктов его разложения при 1640 , 1534 , 1500 ; 1460 см^{-1} , при этом полностью отсутствуют полосы поглощения C-H валентных колебаний. Таким образом, пропилен до 250° не адсорбируется на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при более высокой температуре разлагается. При протекании реакции дегидратации изопропанола пропилен, по-видимому, сразу десорбируется в газовую фазу, откуда при больших временах контакта и при высокой температуре может атаковать поверхность с образованием побочных продуктов.

Таким образом, из двух рассмотренных выше поверхностных форм адсорбции изопропанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одна обладает важным для катализа свойством появляться и исчезать в результате различной обработки, а вторая, карбоксилатная,

которой ошибочно приписывали свойства промежуточного поверхностного соединения при дегидратации, на самом деле возникает в результате побочных процессов.

2. ИК-спектры адсорбированного диметилового эфира

Более сложным объектом исследования является дегидратация метилового спирта до эфира: для реакции требуется участие не одной, а двух молекул спирта, продуктом реакции является не углеводород, а эфир и, наконец, реакция сопровождается побочными процессами. Все это послужило отправной точкой для изучения этой реакции и, в частности, для исследования адсорбции продукта разложения - эфира. При адсорбции диметилового эфира на гидратированной и дегидратированной при 450° в вакууме поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур $20\text{-}400^{\circ}$ в ИК-спектре катализатора с адсорбированной фазой наблюдается ряд полос поглощения, различно относящихся к вакуумной и термической обработке. По положению и поведению полос поглощения с учетом отнесения частот в спектре чистого эфира, можно выделить следующие состояния диметилового эфира на поверхности окиси алюминия: а) слабая адсорбция наблюдается в интервале температур $20\text{-}100^{\circ}$. Количество адсорбированного эфира невелико, он легко удаляется при откачке. Смещение полосы валентных колебаний C-O до 1060 см^{-1} и отсутствие изменений в положении высокочастотной полосы OH поверхности свидетельствует об адсорбции эфира на "связанных" гидроксильных группах поверхности с образованием водородной связи: $(\text{CH}_3)_2\text{O} \dots \text{H-O-Al}$. б) Активированная адсорбция, усиливающаяся с повышением температуры, начинается

со $150\text{-}200^{\circ}$. Положение полос поглощения ν_{CH} существенно сдвигается по сравнению с полосами в газовой фазе, приближаясь к значениям ν_{CH} для групп CH_3 , невозмущенных присутствием соседнего гетероатома с неподеленной парой электронов. Это в совокупности с расчетом (глава IV) позволяет сделать вывод об образовании координационной связи между кислородом эфира и атомом алюминия решетки катализатора: $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{Al}$. В спектре адсорбированного эфира наблюдается полоса ν_{CO} при 1020 см^{-1} , характерная для спектров комплексов эфира с координационной связью. Начиная с температуры 200° в области валентных колебаний CH_3 -групп, появляются дополнительные полосы поглощения при 2920 и 2815 см^{-1} , отсутствующие в спектре комплекса с координационной связью. Можно предполагать, что помимо координационной связи, осуществляется связь между метильной группой и поверхностью, причем водород одной CH_3 -группы частично "оттаивается" и в спектре появляются частоты, близкие к частотам, характерным для CH_2 -групп (2926 и 2850 см^{-1}).

Адсорбция диметилового эфира на дегидратированной при 450° поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к аналогичной спектральной картине. Основные отличия от адсорбции на гидратированной поверхности заключаются в следующем: во-первых, уже при адсорбции при 20° появляются более интенсивные полосы поглощения и, во-вторых, адсорбция сопровождается появлением полос поглощения в области валентных колебаний OH-групп. По-видимому, адсорбция диметилового эфира на дегидратированной поверхности протекает с отщеплением воды, регидратирующей поверхность окиси алюминия.

Кроме описанных, сравнительно лабильных адсорбированных соединений, на поверхности катализатора образуются довольно устойчивые, так называемые карбонатно-карбоксилатные соединения, характеризующиеся появлением группы сильных полос поглощения в области 1200-1700 см^{-1} . Усиление интенсивности полос поглощения в этой области особенно заметно тогда, когда в газовой фазе появляется полосы поглощения метилового спирта ($\sim 300^\circ$). Можно полагать, что образованию этих форм в некоторой степени предшествует гидролиз эфира до спирта. Для форм адсорбции, обуславливающих появление этой группы полос поглощения, характерно образование при повышенной температуре, устойчивости к термической и вакуумной обработке и возникновение одновременно с разложением эфира и выделением воды. Две полосы поглощения, возникающие раньше остальных (при 200°) типичны для так называемой карбоксилатной структуры, при этом полоса поглощения при 1600 см^{-1} соответствует антисимметричным, а полоса при 1460 см^{-1} симметричным валентным колебаниям COO^- в ионизованной карбоксильной группе. Одновременное усиление полос поглощения в области 1640, 1250-1350, 1450 и 1000-1150 см^{-1} указывает на образование моно- и бидентатных карбонатных структур типа $>\text{Al}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (мондентатная, 1450-1500, 1350 и 1050-1070 см^{-1}) и $-\text{Al} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} > \text{C}=\text{O}$ (бидентатная, 1590-1640, 1260-1290, 1020-1030 см^{-1}). Их высокая термическая стабильность показывает, что моно- и бидентатные карбонатные структуры представляют собой одни из самых устойчивых поверхностных соединений.

3. ИК-спектры адсорбированного метилового спирта

Исследование ИК-спектров адсорбированных на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ метиловых спиртов CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в интервале температур 20-400 $^\circ$ с учетом информации, полученной при расчете их колебательных спектров, позволило выявить несколько форм адсорбции:

а) Слабая адсорбция метилового спирта наблюдается при 20 $^\circ$ и осуществляется в результате взаимодействия со "связанными" гидроксильными группами поверхности. На это указывает смещение частоты полос поглощения валентных и деформационных колебаний OH -групп и отсутствие смещения полосы поглощения валентных колебаний C-O связи спирта.

б) Сильная адсорбция метилового спирта также наблюдается уже при 20 $^\circ$ и усиливается с повышением температуры адсорбции.

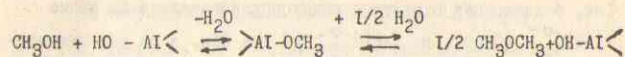
В ИК-спектре адсорбированного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в области валентных колебаний CO_2 -группы удается разрешить четыре полосы поглощения при 2190-2220, 2120, 2050-60 и 2030 см^{-1} . Множественность полос поглощения в сопоставлении с данными по ИК-спектрам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5$ и с учетом возможности образования поверхностных алкокоординатов позволяет отнести эти полосы к адсорбированным метилового спирту, диметиловому эфиру и структуре $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{Al} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$. Повышение частоты симметричного валентного колебания CO_2 -группы адсорбированного спирта по сравнению со спектром спирта в газовой фазе может свидетельствовать об образовании координационной связи между кислотом спирта и алюминием катализатора, так же как и при адсорбции диметилового эфира. В низкочастотной области

спектра при адсорбции метилового спирта появляются полосы поглощения при 1190, 1090 и 1040 см^{-1} , которые можно приписать поверхностному метилату алюминия. С повышением температуры адсорбции интенсивность этих полос поглощения возрастает, что указывает на увеличение доли поверхности покрытой метилатом.

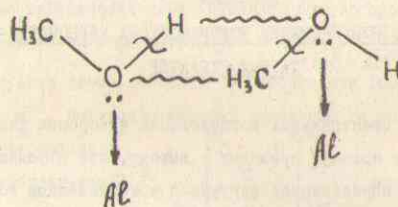
в) Карбонатно-карбоксилатные структуры возникают на поверхности окиси алюминия при адсорбции спирта при 200°. Они характеризуются появлением интенсивных полос поглощения в области 1200-1700 см^{-1} . Адсорбция $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ приводит к появлению того же самого набора частот: 1600-1575, 1480-1370, 1270-1220, 1040 см^{-1} .

Область расположения, высокая интенсивность полос поглощения и отсутствие существенного сдвига частот при замене $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ указывает на образование карбонатно-карбоксилатных структур, в которых принимает участие как кислород спирта, так и кислород решетки окиси алюминия. Эти структуры аналогичны структурам, возникающим на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при адсорбции диметилового эфира.

Каталитической дегидратации метилового спирта до диметилового эфира предшествует хемосорбция, которая, как показывают ИК-спектры, протекает на окиси алюминия с образованием поверхностного метилата и координационно связанного спирта. Образование поверхностного метилата обсуждалось в работах других авторов и, вероятно, частично реакция дегидратации протекает через эту структуру по схеме, предложенной К.В.Топчиевой с соотр.:



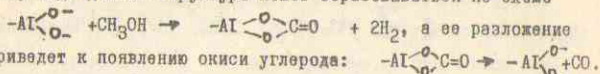
Другая хемосорбированная форма, через которую может протекать дегидратация, возникает при образовании координационной связи между атомом кислорода спирта и атомом алюминия решетки окисла. Дегидратацию спирта можно представить как проходящую через комплекс с координационной связью:



В активном четырехчленном комплексе происходит одновременный изоэнергетический разрыв (—) и образование (—) двух связей C-O и двух связей O-H. Образующийся при реакции эфир остается на поверхности связанным координационной связью. Лимитирующей стадией процесса может быть как реакция на поверхности через активный комплекс, так и десорбция эфира с разрывом координационной связи.

Помимо основной реакции дегидратации метилового спирта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекают побочные процессы, сопровождающиеся выделением CO , H_2 и предельных углеводородов. Это может быть результатом разложения карбонатно-карбоксилатных структур.

Так, бидендатная структура может образовываться по схеме



Кроме того, превращение любой структуры, несущей углеводородный радикал, в моно- или бидендатную карбонатную может сопровождаться выделением в газовую фазу предельных углеводородов.

ГЛАВА VI

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАРБОНАТНО-КАРБОКСИЛАТНЫХ СТРУКТУР

Анализ спектральных исследований адсорбции различных органических молекул приводит к выводу, что в большинстве случаев при определенной вакуумной и термической обработке образуются углерод-кислородсодержащие комплексы в виде карбоксилатных, карбонатных и других структур, прочность связи которых с поверхностью весьма велика. При этом в ИК-спектре катализатора появляется группа полос поглощения в области 1000-1700 см⁻¹. Возникновение этой группы полос поглощения при взаимодействии адсорбента практически с любыми углеродсодержащими веществами, специфичность поведения и трудность интерпретации спектральной картины побудили нас провести исследование по адсорбции простейших соединений, способных к образованию углерод-кислородсодержащих структур, а именно окиси и двуокиси углерода.

I. ИК-спектры CO₂, адсорбированной на γ-Al₂O₃

При адсорбции CO₂ в интервале температур 20-400° на поверхности окиси алюминия обработанной D₂O и дегидратированной при 450° возникает ряд полос поглощения в интервале 1000-1700 см⁻¹, различно относящихся к вакуумной, термической и окислительной обработке. Значение частот полос поглощения и изменение интенсивностей указаны в табл. I.

В диссертации обсуждаются следующие типы структур, возникающих на поверхности окиси алюминия при адсорбции CO₂:

а) формиатная структура CO₂⁻, $\begin{array}{c} \text{b} - \text{C} \equiv \text{O}^- \\ | \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al}^+ \end{array}$ характеризуется двумя полосами поглощения при 1600-1580 и 1400-1360 см⁻¹, поведение которых однотипно во всех циклах адсорбция-десорбция.

б) карбонат-ион CO₃⁼, $\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]^{=} \\ | \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al}^+ \end{array}$ который обычно характеризуется в ИК-спектре полосой при 1470-1420 см⁻¹ (другая полоса в области 890-820 см⁻¹ в данном случае не видна из-за поглощения окиси алюминия), проявляется в ИК-спектре CO₂, адсорбированной на Al₂O₃ полосой поглощения при 1440 см⁻¹. Это одна из наиболее устойчивых структур на поверхности окиси алюминия.

в) бидендатно-координированная карбонатная структура $-\text{Al} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$ хорошо описывается экспериментально наблюдаемыми полосами поглощения при 1650 и 1230 см⁻¹. При обработке кислородом при повышенной температуре эта структура разрушается, а в отсутствие кислорода устойчивость ее повышается.

г) в ИК-спектрах бикарбонатных структур, как правило, появляются дублеты в области 1660-1620 и 1410 см⁻¹ в резуль-

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
академии наук Казахской ССР

Таблица I

Значения частот (в см^{-1}) и изменение интенсивностей полос при адсорбции CO_2 на $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (АА - адсорбция, ДС - десорбция, (-) уменьшение, (+) увеличение интенсивности полос по сравнению с предыдущим шагом).

20° АА	20° ДС	100° АА	100° ДС	150° АА	150° ДС	$10_{\text{г}} \cdot 10^3$ АА	$10_{\text{г}} \cdot 10^3$ ДС	200° АА	200° ДС	20° АА	20° ДС	300° АА	300° ДС	370° АА	370° ДС	400° АА	400° ДС	20° АА	20° ДС	450° АА	450° ДС
1230cp	1230 (-)	1230	1230	1230	1230	-	-	1220	1220	1230 (+)	1230 (-)	1230 (+)	1230 (-)	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230
1370пл	-	1370пл	1370пл	1350	1370пл	-	1350	1390 (+)	1390 (-)	1355пл	1350пл	1355пл	1350пл	1355	1360 (-)	1360 (+)	1360	1360	1360	1360	1360
1440с	1445 (-)	1445	1445	1445	1445	-	1440	1445 (+)	1445 (-)	1445	1445	1445 (+)	1450 (-)	1445	1450 (-)	1450 (+)	1450	1445	1445	1445	1445
1475пл	-	1480пл	-	-	-	-	-	-	-	1480пл	-	1480пл	-	-	-	-	-	1520пл	1520пл	1520пл	1520пл
1600сл	-	1590	1590	1590	1590	-	1590	1580	1580	1580	1580	1580 (+)	1590	1585	1590	1590	1590	1590	1590	1590	1590
1645cp	1645 (-)	1640	1640	-	-	-	-	1645	1640	1640	1640	1680	1680	1645	1645	1645	1645	1645	1645	1645	1645
1690сл	-	1680пл	1690пл	-	-	-	-	1660	-	-	-	1650	1680	-	-	-	-	-	-	-	-
2870	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2650	2650 (-)	2650	2650	2650	2650	-	2650	2655	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
2720	2720	2718	2715	2720	2720	-	2720	2715	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720	2720
2760	2760	2760	2760	2760	2760	-	2760	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755	2755

- 19 -

гате взаимодействия групп HCO_3^- , связанных водородной связью. Действительно, в ИК-спектре CO_2 , адсорбированной на окиси алюминия, в области 1640-1690 и 1400-1450 см^{-1} имеется по две полосы поглощения, проявляющиеся при адсорбции и исчезающие при десорбции с одновременным изменением контура полос. Одна из этих полос накладывается на полосу поглощения, принадлежащую бидентатной карбонатной структуре (1650 см^{-1}), а другая - на полосу поглощения, принадлежащую ионизованной карбонатной группе CO_3^{2-} (1440 см^{-1}).

Поведение групп OH на поверхности окиси алюминия показывает, что в процессе адсорбции CO_2 принимает участие в основном "связанные" гидроксилы (2650 см^{-1}). Небольшое уменьшение интенсивности всех полос поглощения в области валентных колебаний OH -групп (2650, 2720, 2760 см^{-1}) в процессе адсорбции CO_2 может указывать на их связывание карбонатно-карбоксилатными соединениями, вероятно в виде формиатных и бикарбонатных структур.

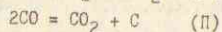
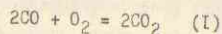
2. ИК-спектры CO , адсорбированной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

В дополнение к информации, полученной при спектральном исследовании карбонатно-карбоксилатных структур, возникающих при адсорбции CO_2 , опыты по взаимодействию CO с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в различных условиях (термическая и вакуумная обработка, адсорбция кислорода на поверхности Al_2O_3 с предварительной адсорбированной CO , адсорбция смесей $\text{CO} + \text{D}_2$ и т.д.) позволяют выявить типы возникающих соединений, их взаимные переходы и термическую устойчивость, участие в адсорбции гидроксильных групп поверхности и, наконец, харак-

тер протекающих с участием CO процессов с выходом в газовую фазу продуктов реакции.

Области расположения частот в спектрах адсорбированных CO₂ и CO в основном совпадают. Кроме поверхностных структур, найденных при адсорбции CO₂, удалось идентифицировать еще одну поверхностную структуру - моноденатно координированный карбонат $\gamma\text{-Al-O-C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, характеризующийся полосами поглощения при 1560 и 1545 см⁻¹. Это соединение образуется при повышенной температуре адсорбции и сравнительно термостабильно.

Найдено, что окись углерода на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 250° медленно превращается в двуокись. При повышении температуры до 350° процесс ускоряется, но затем замедляется. Реакция может идти по двум путям:



Однако, второй путь, по-видимому, является маловероятным. Замедление реакции (I) со временем можно объяснить исчерпыванием кислорода и блокировкой активных мест адсорбированной CO₂. Двуокись углерода образуется и при впуске смеси CO+O₂, и при адсорбции O₂ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с предварительно адсорбированной CO; при этом и в том, и в другом случае образование CO₂ начинается при более низкой температуре (100°). Помимо реакции превращения CO в CO₂ в присутствии O₂ имеет место реакция $\text{O}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O} \quad (\text{III})$, и как результат совместно протекающих процессов (I) и (III) вначале в газовой фазе появляется CO₂ по реакции (I), а затем CO - по реакции (III). O₂ адсорбируется на дегидратированной при 450° поверх-

ности Al₂O₃ и сдвигает равновесие реакции вправо.

Основные выводы

1. Разработана методика и сконструирована специальная высокотемпературная стеклянная кювета для изучения ИК-спектров адсорбированных молекул в условиях, исключающих попадание паров масла насосов и вакуумной смазки кранов на образец катализатора.

2. Показано, что ряд полос в ИК-спектре адсорбентов в области 1000-1700 см⁻¹ еще до адсорбции связан с возникновением карбонатно-карбоксилатных структур как следствие контакта образца с парами масла насосов и вакуумной смазки кранов с парами органических веществ, содержащихся в атмосфере и органическими веществами, применяемыми для приготовления образцов для ИК-исследования.

3. Проведен анализ колебательного спектра метилового и изопропилового спиртов, вычислены частоты и нормированные формы колебаний; на основе анализа колебательного спектра спиртов выявлен характер взаимодействия в хемосорбированных молекулах.

4. Изопропиловый спирт образует на поверхности окиси алюминия несколько форм адсорбции; одна из них, в которой спирт претерпевает двухточечную адсорбцию, ведет к дегидратации.

5. Адсорбция диметилового эфира в интервале 20-450° ведет к образованию нескольких форм адсорбции, отличающихся по условиям образования и термической устойчивости; адсорбция на связанных водородными связями гидроксильных группах

поверхности; взаимодействие с образованием координационной связи, структура с активацией водорода метильной группы поверхностью и карбонатно-карбоксилатные структуры.

6. Спектрально показано, что метиловый спирт в интервале 20-450° образует следующие формы адсорбции: адсорбция на связанных водородной связью гидроксильных группах поверхности, адсорбция с образованием поверхностного метилата, комплекса с координационной связью и карбонатно-карбоксилатных структур. Реакция дегидратации протекает через комплекс с координационной связью и через поверхностные метилаты.

7. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что окись углерода при адсорбции на γ -Al₂O₃ в интервале 20-450° образует несколько поверхностных соединений: формиатную структуру, ионизированный карбонат, моноденатно и биденатно координированные карбонатные структуры и бикарбонат. Гидроксильные группы поверхности принимают участие в образовании формиатной и бикарбонатной структур. Спектрально обнаружено превращение CO в CO₂; высказано предположение об участии формиатного и бикарбонатного поверхностного соединения в реакции окисления CO в CO₂.

8. Показано, что карбонатно-карбоксилатные структуры, множественность форм которых доказана на примере адсорбции CO и CO₂, возникают в различных условиях термической и вакуумной обработки при адсорбции спиртов и продуктов их разложения; эти структуры могут являться промежуточными только при образовании побочных продуктов разложения спиртов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Л.И.Лафер, В.И.Якерсон, *Ж.прикл.спектроскопии* **4**, 468 (1966).
2. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, А.М.Рубинштейн, *Ж.прикл.спектроскопии*, **5**, 360 (1966).
3. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, А.М.Рубинштейн, *ДАН СССР*, **173**, 622 (1967).
4. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, А.М.Рубинштейн, *ДАН СССР*, **174**, III (1967).
5. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, В.Я.Данюшевский, А.М.Рубинштейн, *Изв.АН СССР, Сер.хим.* **1967**, 2246.
6. Л.И.Лафер, В.И.Якерсон, А.М.Рубинштейн, *Изв. АН СССР, Сер.хим.* **1967**, 2424.
7. Л.И.Лафер, В.И.Якерсон, Г.А.Коген, *Изв.АН СССР, Сер.хим.* **1968**, 813.
8. Л.И.Лафер, В.И.Якерсон, Г.А.Коген, *Изв.АН СССР, Сер.хим.* **1968**, в печати.
9. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, А.М.Рубинштейн, сборник "Методы исследования катализаторов и каталитических реакций", Новосибирск, т.1, стр.77, 1965.
10. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, В.Я.Данюшевский, А.М.Рубинштейн, *Изв.АН СССР, Сер.хим.* **1968**, в печати.
11. В.И.Якерсон, Л.И.Лафер, В.Я.Данюшевский, А.М.Рубинштейн, *Изв.АН СССР, Сер.хим.* **1968**, в печати.

Отдельные результаты работы докладывались на Всесоюзном совещании по методам исследования катализаторов и каталитических реакций и на Всесоюзной конференции по хемосорбции и ее роли в катализе.

Т 08/36. Полн. в печ. 2/17 - 68г. Зак. 203 Тир. 200 Объем 1,75 п. л.

Типография №1 Ростлаволиграфпрома Комитета по печати при
Совете Министров РСФСР. Москва, Садовая-Самотечная, 1.