Субботина, Ирина Рудольфовна. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращений углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04 / Субботина Ирина Рудольфовна; [Место защиты: Ин-т орган. химии им. Н.Д. Зелинского РАН].- Москва, 2010.- 349 с.: ил. РГБ ОД, 71 11-2/32

Учреждение Российской Академии Наук
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

*На правах рукописи*

**0520І05І623**

**Субботина Ирина Рудольфовна**

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА
ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КИСЛОТНЫХ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант: академик В.Б. Казанский

Москва 2010

Оглавление

Введение 7

Глава I. Адсорбция и активация легких алканов на цеолитных и металл-

[оксидных катализаторах 20](#bookmark1)

1. Изучение адсорбции и активации легких алканов на цеолитных и

металлоксидных катализаторах методом ИК-спектроскопии (литературный обзор) 20

1. Использование относительных интенсивностей ИК полос поглощения валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов

для характеризации кислотной силы активных центров цеолитов 36

1. Адсорбция этана и пропана на водородных формах цеолитов....36
2. Адсорбция этана и пропана на катионных формах цеолитов 40
3. [Адсорбция метана на катионных формах морденита 50](#bookmark17)
4. Связь относительных интенсивностей ИК полос поглощения

валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов с их активацией и дегидрированием 59

1. Диссоциативная адсорбция легких алканов на цинковых

[формах морденита и ZSM-5 и цеолите МоУ 61](#bookmark10)

1. Диссоциативная адсорбция метана на цинковой форме

морденита 61

1. Диссоциативная адсорбция этана на Zn/Mord, Zn/ZSM-5

и МоУ 63

1. Диссоциативная адсорбция пропана на Zn/ZSM-5 68
2. [Адсорбция и дегидрирование этана на оксиде галлия 70](#bookmark11)
3. Разработка ИК-спектральных критериев для прогнозирования

дегидрирующей способности кислотных катализаторов 75

1. Взаимодействие алканов с бренстедовскими кислотными центрами Н-форм цеолитов: анализ ИК-спектров возмущенных О-Н групп

для характеризации бренстедовской кислотности 78

1. Адсорбция алканов на Н-морденитах 79
2. Адсорбция алканов на Н-ферьерите 84

**з**

1. Адсорбция алканов на цеолите HY 86
2. Адсорбция алканов на цеолите H-ZSM-5 89

Выводы к Главе 1 96

Глава II. Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения валентных колебаний адсорбированных углеводородов: связь с их активацией и химическими превращениями 99

1. Изучение изменений абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения при адсорбции молекул на оксидах металлов

и цеолитах (литературный обзор) 99

1. Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения валентных

С-Н колебаний этана, адсорбированного на катионных формах ^

[цеолита Y 106](#bookmark45)

1. Изотермы адсорбции этана на катионных формах

[цеолита Y 108](#bookmark51)

1. ИК-спектры этана, адсорбированного на NaY, CaY и MgY ПО
2. Сравнение абсолютных интенсивностей индивидуальных полос поглощения С-Н колебаний этана, адсорбированного

на катионных формах цеолита Y, и этана в газовой фазе 115

1. Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения колебаний

С=С и С-Н связей пропилена, адсорбированного на катионных формах цеолита Y 123

1. ИК-спектры пропилена, адсорбированного на NaY, CaY

и MgY 123

1. Сравнение абсолютных интенсивностей ИК полос

поглощения пропилена, адсорбированного на катионных формах цеолита Y, и пропилена в газовой фазе 130

* 1. Квантово-химический расчет частот колебаний и абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения адсорбированных молекул

метана и этана 134

* + 1. [Адсорбция метана на катионных формах морденита 135](#bookmark29)
1. Адсорбция этана на оксиде галлия 141

Выводы к Главе II 146

Глава III. Интенсивности ИК полос поглощения от составных колебаний как характеристика концертных механизмов реакций: превращение этилена и циклопропана на цеолитных катализаторах 148

1. Превращение этилена и циклопропана на цеолитных катализаторах

[(литературный обзор) 148](#bookmark3)

1. Адсорбция и активация этилена, адсорбированного на водородных

[формах цеолита Y и морденита 155](#bookmark41)

1. Адсорбция этилена на натриевых формах цеолита Y и ,

[морденита 156](#bookmark47)

1. Адсорбция и олигомеризация этилена на водородной

[форме цеолита Y 160](#bookmark23)

1. Адсорбция и олигомеризация этилена на водородной форме

морденита 162

3.2.4 Интенсивности комбинаций ИК полос поглощения-как

идентификатор концертного механизма переноса протона от кислотной ОН-группы цеолита к водородно-связанному этилену 168

* 1. [Раскрытие циклопропана на водородной форме цеолита Y 172](#bookmark48)
		1. [Адсорбция циклопропана на цеолите NaY 172](#bookmark49)
		2. [Адсорбция и превращение циклопропана на HY 175](#bookmark50)
		3. Интенсивности ИК полос поглощения составных колебаний циклопропана, адсорбированного на цеолите HY, как идентификатор механизма дециклизации циклопропана

на кислотных группах 180

* 1. Адсорбция и изомеризация циклопропана в пропилен на

[катионных формах цеолита Y 183](#bookmark58)

* + 1. [Превращение циклопропана на цеолите NaY 183](#bookmark59)
		2. [Адсорбция и превращение циклопропана на цеолите CaY 184](#bookmark60)
		3. Интенсивности ИК полос поглощения составных колебаний циклопропана, адсорбированного на цеолитах CaY и NaY, как идентификатор концертного механизма превращения

циклопропана в пропилен 190

[Выводы к Главе III 197](#bookmark62)

Глава IV. Механизм ароматизации легких алканов на цеолитах Zn/ZSM-5 и

[Ga/ZSM-5 199](#bookmark71)

1. Изучение механизма ароматизации легких алканов на цеолитах

Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 и природы активных центров (литературный обзор) 199

1. Адсорбционные и химические свойства галлия в восстановленном

[Ga/ZSM-5 220](#bookmark65)

1. Состояние галлия после восстановительной обработки в

водороде Ga/ZSM-5 220

1. ИК-спектры диффузного рассеяния и УФ спектры

восстановленного Ga/ZSM-5 221

1. Образование гидридов галлия при обработке в

водороде восстановленных катионов галлия 226

1. ИК-спектры СО, адсорбированного на H-ZSM-5 и

Ga/ZSM-5 после обработки водородом 232

1. Изменение состояния галлия в восстановленным Ga/ZSM-5

при обработке N20 или водой 237

1. Взаимодействие восстановленного Ga/ZSM-5 с N20 237
2. Взаимодействие восстановленного Ga/ZSM-5 с водой 242
3. Превращение этана и пропана на восстановленном Ga/ZSM-5..247

*t*

1. Адсорбционные и химические свойства галлия в окисленном

[Ga/ZSM-5 254](#bookmark67)

1. Изменение состояния галлия в окисленном Ga/ZSM-5 при

обработке водородом или этаном 254

1. Взаимодействие окисленного Ga/ZSM-5 с водородом 254
2. Взаимодействие окисленного Ga/ZSM-5 с этаном 263
3. Изменение состояния галлия в окисленном Ga/ZSM-5 при

обработке водой или оксидом углерода 269

1. Взаимодействие окисленного Ga/ZSM-5 с водой 269
2. Взаимодействие окисленного Ga/ZSM-5 с оксидом

углерода 279

1. Механизм взаимодействия катионов цинка в цеолите ZnZSM-5

с легкими углеводородами 283

1. Взаимодействие Zn/ZSM-5 с этаном 284
2. Взаимодействие Zn/ZSM-5 с пропаном 288 '
3. Превращение легких олефинов (этилена и пропилена) на

Zn/ZSM-5 288

1. Сравнение механизма ароматизации этана и пропана на

Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 290

1. ИК-спектральные исследования 290
2. Каталитическая активность Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 в

превращениях этана 293

Выводы к Главе IV 297

Глава V. Экспериментальная часть 299

1. Используемые цеолиты и оксиды, подготовка образцов 299
2. Используемые газы 304
3. Методики измерений ИК-спектров на просвет и в диффузном

отражении 305

1. Методика вычисления абсолютных интенсивностей ИК полос

поглощения адсорбированных углеводородов 307

1. [Методика проведения квантово-химических расчетов 308](#bookmark75)

[Заключение 312](#bookmark76)

[Выводы 316](#bookmark77)

Список литературы 319

**Введение**

Установление механизма гетерогенно-каталитических реакций, протекающих с участием углеводородов,\* и тех факторов, которые определяют их селективность,- является центральной проблемой; углеводородного катализа. В этом плане одним из важнейших направлений исследований является разработка новых подходов, которые позволяют судить о механизме активации и реакционной способности адсорбированных углеводородов. Немаловажное значение имеет выявление факторов; которые наиболее тесно связаны с механизмом соответствующих элементарных стадий и которые можно было бы использовать в качестве критериев активации химических связей углеводородных реагентов. Для.' предсказания- селективности каталитических превращений углеводородов важно также знать, какие именно связи активируются в молекулах углеводородов при их взаимодействии с активными центрами катализаторов.

Для изучения этих принципиальных вопросов в настоящей работе рассматривается важные аспекты кислотно-основного гетерогенного катализа, который играет ключевую роль в переработке углеводородного сырья и в производстве большого числа органических продуктов и который включает в себя как широкий класс катализаторов, так и большое число реакций с участием углеводородных соединений. Особого внимания заслуживает механизм превращения легких алканов, содержащихся в больших количествах в природном и попутном газе, в такие ценные химические продукты, как олефиновые и ароматические углеводороды. Исследование механизма активации углеводородов на кислотных поверхностях катализаторов не только является важным с точки зрения фундаментальной науки, но представляет также большой интерес для многих промышленных процессов переработки углеводородного сырья.

Одним из широко распространенных методов исследования механизма

активации адсорбированных углеводородов, природы и свойств активных центров гетерогенных катализаторов, а также методов идентификации конечных и промежуточных продуктов каталитических реакций является ИК- спектроскопия.

Традиционно в ИК-спектроскопии в качестве основного параметра используют величины частот колебаний и низкочастотных сдвигов полос поглощения (п.п.) в спектрах исследуемых адсорбируемых молекул. Частоты колебаний связаны с силовыми постоянными химических связей и отражают динамику колебаний молекул, находящихся на поверхности катализатора [1]. Действительно, если рассматривать молекулу вещества в классическом приближении как гармонический осциллятор, то потенциальная энергия (V) частицы, состоящей, из двух колеблющихся атомов, связанных химической связью, может быть выражена как

V=kx2/2,

где к - коэффициент упругости или силовая постоянная.

Силовую постоянную (к) можно определить как меру кривизны потенциальной ямы вблизи равновесного межъядерного расстояния, т.е. как вторую производную потенциальной энергии по расстоянию:

k=(e**2**V/er2) **г-0 .**

где V - потенциальная энергия, а г - отклонение межъядерного расстояния от равновесной величины, при которой г=0.

Силовая постоянная связана с частотой гармонического колебания (у) формулой:

v=l/27p/k/p ,

где ц - приведенная масса.

Таким образом, чем больше коэффициент к, тем больше частота колебаний химических связей. Большую величину силовых постоянных часто интерпретируют как свидетельство наличия более прочной связи. Однако между энергией диссоциации химической связи и ее силовой

постоянной нет простого соотношения. При больших амплитудах колебаний двухатомную\* молекулу нельзя считать просто гармоническим- осциллятором, так как истинные колебания\* молекулы ангармоничны, причем, чем больше их амплитуда, тем больше ангармоничность. Когда энергия колебаний достигает значения энергии диссоциации (D), молекула диссоциирует на составляющие атомы или ионы. Приближенным выражением такой потенциальной кривой является формула Морзе:

V=D (1- e-^'V)2, ,

где а - некая постоянная величина для данной молекулы.

При малых колебаниях из приведенной формулы можно выразить

л

коэффициент к как k=2Da . Отсюда вытекает, что силовая постоянная пропорциональна энергии связи. Однако строгой пропорциональности нет, поскольку постоянная *а* также зависит от структуры электронной оболочки молекулы и, в конечном счете, также связана с энергией диссоциации D выражением:

• a=27cvVm/2D.

Тем не менее, в первом приближении, можно считать, что величины низкочастотных сдвигов полос поглощения в спектрах исследуемых адсорбируемых молекул, по отношению к соответствующим частотам молекул газовой фазы, отражают изменение силовых постоянных химических связей, что позволяет их использовать в качестве показателя величины ослабления той или иной химической связи, вызванной адсорбцией. Такой подход не вызывает возражений, однако причины ослабления химических связей не всегда ясны.

Для кислотного и кислотно-основного катализа основным источником активации углеводородов является поляризация адсорбированных молекул, которая происходит в результате заряжения исходных молекул при присоединении к ним протонов или при адсорбции реагентов на кислотно­основных парах. Однако данные о степени поляризации^ химических связей в адсорбированных углеводородах не могут быть получены, исходя\* из одних частот колебаний связей и силовых постоянных. Это приводит к необходимости разработки новых методологических приемов и подходов для исследований кислотно-каталитических реакций.

В качестве основного подхода для исследования механизма превращений углеводородов кислотно-каталитических реакций в настоящей работе было решено использовать интенсивности полос поглощения (п.п.) в ИК спектрах адсорбированных молекул углеводородов. Согласно классической электродинамике, для того, чтобы наблюдалась инфракрасная колебательная линия необходимо, чтобы при колебаниях молекулы менялся ее дипольный момент [1]. Причиной возникновения колебательных РЛС спектров является взаимодействие электромагнитного излучения с осциллирующими дипольными моментами (р) химических связей. При этом интенсивности п.п. для валентных или составных колебаний и обертонов пропорциональны, соответственно, квадрату первой ІВШіент ~ ( *d\x/dq)* или второй 1сост ~ (d p/dq ) производной от наведенных нормальными колебаниями дипольных моментов (р), возникающих при растяжении химических связей, по нормальным координатам (q) соответствующих колебаний. В результате этого валентные и деформационные колебания молекул создают осциллирующие дипольные моменты, взаимодействие которых с электромагнитным ИК-излучением и приводит к его поглощению. Наиболее интенсивны колебательные РІК полосы у тех молекул, дипольные моменты которых сильно меняются с изменением межатомного расстояния. Это бывает у ионных молекул. РІнтенсивности колебательных линий можно рассматривать как критерий полярности молекулы, а, с другой стороны, величины интенсивностей п.п. могут дать уникальную информацию об электрическом поведении и строении молекулы.

Как видно; интенсивности ИК п.п. непосредственно связаны с поляризацией химических связей при их растяжении, сокращении или изменении валентных углов при деформационных колебаниях, т.е. при изменении нормальных координат. Эти же самые параметры входят и в координаты реакций каталитических превращений реагирующих молекул. Можно полагать, что на начальной стадии кислотно-каталитического превращения молекул реагентов, то есть активированной адсорбции, наиболее сильно поляризованные колебания и соответствующие им нормальные координаты будут давать наибольший вклад в координату реакции соответствующей элементарной стадии.

Следовательно, интенсивности колебательных п.п. являются лучшим критерием химической активации, адсорбированных молекул углеводородов, участвующих в кислотно-каталитических реакциях, в отличие от силовых постоянных и низкочастотных сдвигов. Это позволяет выделить в ИК спектре, те колебания, которые дают наибольший вклад в координату реакции соответствующей элементарной стадии. В этом случае селективная колебательная поляризация одной или нескольких химических связей будет проявляться в аномально высокой относительной или абсолютной интенсивности п.п. от соответствующего колебания. Вместе с тем, чтобы исследовать концертные механизмы, каталитических реакций, аналогичный подход может быть использован также и для комбинаций нескольких поляризованных колебаний, наиболее сильно вовлеченных в

соответствующие элементарные стадии. Анализ интенсивностей п.п. в ИК спектрах адсорбированных молекул дает возможность более глубоко понять механизм кислотно-каталитических превращений адсорбированных углеводородов и установить причины, которые определяют направленность и селективность соответствующих реакций.

Вполне очевидно, что если низкочастотные сдвиги соответствующих ИК п.п. при адсорбции молекул сопровождаются увеличением их интенсивностей, то можно утверждать, что ослабление химических связей происходит в' результате их поляризации при-' взаимодействии с активными, центрами^ катализатора. Такой подход позволяет получать прямую информацию как о характере адсорбции, так и о механизме активации углеводородов при взаимодействии их с кислотными ОН-группами или кислотно-основными парами цеолитов или оксидов металлов.

Несмотря на очевидную привлекательность такого подхода, интенсивности колебательных п.п. ИК спектров адсорбированных углеводородов практически- не использовались для исследований механизма каталитических реакций. В большинстве случаев они применялись лишь для количественного определения концентрации различных промежуточных или конечных продуктов реакций.

Целями данной работы являлись:

* Разработка новых эффективных путей исследования механизмов гетерогенных кислотно-каталитических реакций на молекулярном уровне. Расширение возможностей метода колебательной спектроскопии, а именно использование интенсивностей ИК полос поглощения адсорбированных углеводородов (в дополнение к величинам низкочастотных сдвигов), которые тесно связаны с механизмом соответствующих элементарных стадий кислотно-каталитических реакций.
* Выявление потенциальных возможностей использования интенсивностей п.п. для исследования активации химических связей и реакционной способности адсорбированных углеводородов. Выяснение перспектив использования величин *относительных* и *абсолютных* интенсивностей ИК полос поглощения в качестве *количественных* параметров активации химических связей, вызванной поляризацией, и *количественной* меры характеризации силы кислотных центров гетерогенных катализаторов.
* С применением предложенного подхода к использованию интенсивностей ИК полос поглощения адсорбированных молекул

установление механизма некоторых важных каталитических реакций на цеолитных катализаторах, а именно дегидрирования и ароматизации^ легких . алканов, олигомеризации этилена и пропилена, изомеризации циклопропана в пропилен и раскрытия.циклопропанового кольца.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Получение экспериментальных доказательств существования

корреляции между интенсивностями ИК п.п. адсорбированных молекул углеводородов и их поляризацией, химической активацией и реакционной способностью.

1. Разработка экспериментальных приемов и методик для исследования механизма кислотно-каталитических реакций на основе комплексного применения методов ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, ИК- спектроскопии на просвет и квантовой химии.
2. Расширение спектральной области исследования ИК спектров адсорбированных углеводородов в области составных частот колебаний для изучения концертных механизмов кислотно-каталитических реакций, в которых участвуют одновременно несколько химических связей.
3. Проведение сравнительного исследования адсорбции алканов на цеолитных катализаторах в трех направлениях: а) взаимодействие слабых оснований - алканов Сз-Сб - с различной силы бренстедовскими кислотными центрами Н-форм цеолитов (морденита, ферьерита, ZSM-5 и фожазита); б) адсорбция и взаимодействие более сильного основания - циклопропана - со слабыми льисовскими кислотными центрами, а также с бренстедовскими кислотными центрами; в) адсорбция и взаимодействие наименее реакционно­способных углеводородов из класса парафинов - метана и этана - с сильными льисовскими кислотными центрами (Zn- форма морденита и ZSM-5).
4. С привлечением методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов изучение состояния и реакционной способности восстановленного и окисленного галлия в.катализаторе Ga/ZSM-5'и катионов цинка\* в-Zn/ZSM-5'. Проведение сравнительного исследования механизма реакции ароматизации легких алканов на этих катализаторах с привлечением- нового подхода. Практические рекомендации по подбору эффективных катализаторов Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 и условий проведения реакции ароматизации легких алканов.
5. Разработка спектрального метода тестирования катализаторов кислотно-основного типа для научного прогнозирования их реакционной способности в реакции дегидрирования алканов. Рекомендации по подбору эффективных катализаторов дегидрирования углеводородов.

В настоящей работе рассматриваются новые теоретически обоснованные подходы к использованию метода ИК-спектроскопии для исследования механизма гетерогенных кислотно-каталитических превращений углеводородов, а также активации и реакционной способности

адсорбированных молекул. Это, по сути, является новым направлением в исследовании механизма\* каталитических реакций на кислотных

катализаторах. Указанный подход, основанный на детальном изучении интенсивностей ИК полос поглощения в адсорбционных комплексах углеводород-катализатор, апробирован на ряде каталитических реакций, которые представляют большой практический интерес. Исходя из сказанного, можно полагать, что рассматриваемые в диссертации вопросы, касающиеся механизма кислотного катализа углеводородов, являются весьма актуальными как с фундаментальной, так и практической точек зрения.

Для исследования механизма кислотно-каталитических реакций и активации адсорбированных углеводородов в работе используется комплексная методика, которая включает в себя следующие этапы исследований:

1. - приготовление катионных форм цеолитных катализаторов из их водородных форм, что позволяет осуществлять контроль за процессом

• 15

обмена\* и степенью замещения (по убыли\* кислотных ОН-групп в\* катализаторе) методом ИК-спектроскопии;

1. - проведение исследований» при\* низких равновесных давлениях газов, что исключает физическую адсорбцию, неспецифическую адсорбцию на слабых центрах (если таковые имеются), а также межмолекулярное взаимодействие адсорбированных молекул углеводородов на поверхности катализатора;
2. - изучение адсорбции, активации и каталитических превращений углеводородов с привлечением ИК-спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии на просвет; чувствительность последних в высоко- и низкочастотных областях позволяет проводить исследования при очень низких давлениях газов и в широком спектральном1 диапазоне для изучения полос поглощения колебаний различных связей;
3. - изучение в дополнение к величинам низкочастотных сдвигов ИК п.п. адсорбированных углеводородов также их интенсивностей, более тесно связанных с механизмом соответствующих элементарных стадий кислотно­каталитических превращений углеводородов;
4. - привлечение методов квантовой химии для анализа структуры переходных состояний, для определения вовлекаемых в превращение химических связей, для получения информации о возможных интермедиатах каталитической реакции и энергетического профиля реакции, а также для более надежной интерпретации данных о частотах колебаний и интенсивностях п.п. в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов;
5. - расширение спектральной области исследований в область составных (т.е. суммы нескольких) частот колебаний адсорбированных углеводородах для изучения концертных механизмов реакций, в которые одновременно вовлечены несколько химических связей;
6. - постадийное изучение стабильности и реакционной способности образующихся промежуточных поверхностных интермедиатов.

Применение такого комплексного^ подхода дает возможность, получать наиболее полную и достоверную информацию об углеводородном катализе как очень сложном> физико-химическом явлении. Практическая значимость проведенных исследований дополняется использованием) научно­обоснованных и апробированных в ходе экспериментальной работы специальных приемов и методов.

Разработанные теоретические основы и методологические приемы спектрального изучения гетерогенных катализаторов кислотно-основного типа позволяют использовать их другими исследователями для изучения кислотно-каталитических реакций и кислотных катализаторов. Автор полагает, что полученные в работе сведения, а именно, найденные закономерности и сделанные выводы могут быть использованы для создания научных основ и критериев не только^ для подбора эффективных промышленных катализаторов для переработки углеводородного сырья, но и для прогнозирования их каталитических свойств.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Каждая из глав с І по IV начинается с литературного обзора, в котором проводится анализ литературных данных о современном состоянии исследований, имеющих отношение к представленным и обсуждаемым экспериментальным данным.

В первой главе изучена адсорбция легких парафинов на цеолитных катализаторах и оксиде галлия методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния. Проведен анализ изменения относительных интенсивностей п.п. от различных С-Н валентных колебаний в зависимости от катализатора. Продемонстрирована возможность использования относительных интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов для оценки силы льюисовских кислотных центров. Показана связь

относительных интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний

адсорбированных алканов с активацией и дегидрированием. Предложена

методика для прогнозирования- реакционной способности^ катализаторов в. реакции дегидрирования, основанная на рассмотрении низкочастотных сдвигов и относительных интенсивностей п.п. С-Н колебаний в спектре адсорбированного этана в качестве тестовой молекулы. Приведены результаты исследования адсорбции парафинов на Н-формах цеолитов, проведен анализ п.п. возмущенных О-Н групп цеолитов для оценки их бренстедовской кислотности.

Во второй главе диссертации представлены результаты вычисления *абсолютных* интенсивностей п.п. молекул этана, и пропилена, адсорбированных на различных катионных формах цеолита Y, с применением метода ИК-спектроскопии на пропускание и одновременных волюметрических измерений. Проведен анализ изменения величин абсолютных интенсивностей ИК п.п. при адсорбции молекул углеводородов на кислотных центрах разной силы и проведено сравнение этих величин\* с соответствующими величинами интенсивностей ИК п.п. молекул в газовой фазе. Приведены расчеты абсолютных интенсивностей п.п. С-Н колебаний адсорбированных молекул метана и этана методом квантовой химии.

В третьей главе представлены данные исследования относительных интенсивностей ИК п.п. от составных колебаний при изучении сложных концертных механизмов реакций, в которых оказываются вовлеченными в реакцию одновременно несколько химических связей, в частности, на примере реакции олигомеризации этилена и изомеризации циклопропана на цеолитных катализаторах.

В четвертой главе диссертации методами ИК-спектроскопии диффузного рассеяния с привлечением квантово-химических расчетов проведено исследование природы активных центров и химических свойств галлия в восстановленных и окисленных образцах Ga/ZSM-5, изучено взаимодействие катионов цинка в Zn/ZSM-5 с легкими алканами и олефинами. Рассмотрены элементарные стадии реакции ароматизации и структура образующихся интермедиатов в процессе превращения алканов на Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5. Даны практические рекомендации по подбору оптимальных катализаторов Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 для реакции ароматизации легких алканов и условий проведения реакции.

Пятая глава диссертации является методической частью. В ней приведены основные методики приготовления образцов и их исследования. Описаны также методики вычисления абсолютных интенсивностей п.п. адсорбированных углеводородов и проведения квантово-химических расчетов.

Выражаю глубокую благодарность своему научному консультанту, заведующему лабораторией радиоспектроскопических и оптических методов изучения механизма гетерогенного катализа ИОХ РАН академику Владимиру Борисовичу Казанскому за постоянную поддержку и внимание к работе, а также за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов наших исследований.

Глубоко признательна моим коллегам, соавторам и сотрудникам лаб. №33, участвовавшим в выполнении отдельных частей настоящей работы: д.ф.-м.н. Г.М. Жидомирову, к.х.н. А.Н. Субботину, к.х.н. Н.А. Соколовой, Е.А. Пидько, к.х.н. И.В. Кузьмину, А.А. Пронину.

Выражаю искреннюю признательность всем сотрудникам лаборатории, которые оказывали дружескую помощь при выполнении работы, а также всем сотрудникам ИОХ РАН, с кем довелось общаться во время работы над диссертацией, за ценные советы и поддержку.

Сердечно благодарю заведующего кафедрой общей физики Московского физико-технического института д.ф.-м.н. А.В. Максимычева за помощь при обсуждении полученных результатов и ценные советы.

**Заключение**

ИК-спектроскопия успешно применяется для идентификации\* интермедиатов и продуктов гетерогенно-каталитических реакций, а также для изучения механизма активации адсорбированных углеводородов на поверхности твердых катализаторов. Традиционно для этих исследований используют в качестве количественных параметров величины частот колебаний различных связей адсорбированных молекул или активных интермедиатов.

В работе предпринята попытка расширить возможности метода ИК- спектроскопии для изучения механизма гетерогенно-каталитических реакций, в частности, в области исследования характера активации адсорбированных углеводородных молекул на кислотных катализаторах и их реакционной способности, а также для установления природы и свойств активных центров кислотных катализаторов.

Для этих целей в\* качестве основного параметра рассматриваются интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов, причем в дополнении к исследованиям, связанным с определением частот колебаний химических связей молекул и их низкочастотным сдвигам в ИК области. Согласно основам классической электродинамике, интенсивности ИК полос поглощения непосредственно связаны с поляризацией химических связей, которая является основным источником активации адсорбированных молекул углеводородов для кислотного и кислотно-основного катализа. Поэтому можно полагать, что интенсивности колебательных полос поглощения являются лучшим идентификатором химической активации адсорбированных молекул углеводородов, участвующих в кислотно-каталитических реакциях, чем низкочастотные сдвиги этих полос. Это позволяет сформулировать новый принцип оценки (спектральный критерий) реакционной способности адсорбированных молекул углеводородов, когда их химическая активация

**' 313**

является результатом поляризации реагирующих связей, активными\* центрами. Согласно этому критерию, в том случае, когда низкочастотные сдвиги ИК полос поглощения адсорбированных углеводородных молекул сопровождаются также увеличением их интенсивностей, можно утверждать, что ослабление химических связей происходит в результате их поляризации при взаимодействии с активными центрами катализатора.

Использование интенсивностей ИК полос поглощения дает возможность проводить наблюдение за избирательной активацией различных связей и колебаний в адсорбированных углеводородах и позволяет выделить в ИК- спектре те колебания, которые дают наибольший вклад в координату реакции соответствующей элементарной стадии кислотно—каталитического

превращения молекулы реагента. Селективная колебательная поляризация одной или нескольких химических связей в этом случае проявляется в аномально высокой относительной или абсолютной интенсивности полосы поглощения от соответствующего колебания.

Для экспериментальной проверки предложенного подхода в работе был исследован широкий круг углеводородных соединений, кислотных и кислотно-основных реакций и катализаторов.

В результате проведенных исследований адсорбции легких

углеводородов на кислотных катализаторах в работе экспериментально показано наличие корреляции между *абсолютными* и *относительными* интенсивностями п.п. в ИК-спектрах адсорбированных углеводородных молекул и их химической активацией и реакционной способностью.

Анализ интенсивностей п.п. адсорбированных углеводородов можно использовать для изучения концертных механизмов каталитических реакций. В работе этот метод был с успехом применен для изучения реакций олигомеризации этилена, изомеризации и дециклизации циклопропана на цеолитных катализаторах. Исследования показывают, что для сложных концертных механизмов реакций с участием сразу нескольких химических

связей адсорбированных молекул углеводородов в качестве индекса реакционной'способности, помимо интенсивностей ИК полос поглощения от основных валентных колебаний, могут использоваться также интенсивности п.п. от составных колебаний, которые наиболее сильно вовлечены в соответствующие элементарные стадии каталитической реакции.

Использование данного подхода позволяет получить информацию о механизме каталитических реакций, способных протекать на цеолитных катализаторах, в частности, таких как дегидрирование легких алканов, олигомеризация этилена и пропилена, дециклизация циклопропана и ароматизация легких алканов.

Важным направлением исследований является изучение свойств самих активных центров кислотных катализаторов. Информация, полученная при использовании углеводородов - самих участников каталитических превращений в качестве зондовых молекул является особенно привлекательной. Анализ ИК-спектров с точки зрения низкочастотных сдвигов полосы поглощения1 и изменения ее относительной интенсивности в ИК-спектре адсорбированного на цеолите или оксиде металла углеводорода, дает информацию не только о поляризации определенных связей в адсорбированном углеводороде, но и ценные сведения и информацию о кислотной силе адсорбционного центра, его способности активировать ту или иную химическую связь в адсорбированной молекуле.

Получаемая информация может быть использована для создания научных критериев подбора эффективных промышленных гетерогенных катализаторов и прогнозирования их каталитических свойств. В частности, в работе предлагается использовать новый метод контроля и оценки реакционной способности гетерогенных катализаторов кислотно-основного типа в гетеролитической диссоциации и дегидрировании алканов с применением метода ИК-спектроскопии адсорбированного этана - в качестве тестовой молекулы. Предложенный нами вариант тестирования

катализаторов для реакции дегидрирования алканов демонстрирует, что используя относительно простой ИК-спектральный метод исследования- интенсивностей и низкочастотных сдвигов полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов, можно предсказывать активность того или иного катализатора в кислотно-каталитических реакциях, не прибегая к трудоемким химическим методам изучения каталитической активности.

Разработанная комплексная методика спектрального изучения активации углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов кислотно-основного типа предполагает ее широкое использование другими исследователями для предсказания активности и селективности кислотных катализаторов.

Таким образом, полученные нами результаты открывают новое направление в использовании ИК-спектроскопии для исследования механизмов кислотно-каталитических гетерогенных реакций, реакционной способности адсорбированных углеводородов, а также свойств кислотных гетерогенных катализаторов. В основе этого подхода лежит анализ интенсивностей РЛС полос поглощения в адсорбционных комплексах углеводород-катализатор.

**Выводы**

1. Разработано новое направление в исследовании механизма кислотно­каталитических гетерогенных реакций и активных центров кислотных и кислотно-основных катализаторов. Получены экспериментальные доказательства существования корреляции между интенсивностями ИК- полос поглощения адсорбированных молекул углеводородов и их поляризацией, химической активацией и реакционной способностью.
2. Предложен новый ИК-спектральный критерий реакционной

способности адсорбированных молекул углеводородов в гетерогенном катализе, когда их химическая активация является результатом поляризации реагирующих связей активными центрами. Согласно этому критерию, в том случае, если понижение частоты валентных колебаний адсорбированных углеводородов сопровождается увеличением интенсивности соответствующей полосы поглощения в ИК-спектре, активация

соответствующей химической связи обусловлена ее поляризацией в результате адсорбции на активном центре.

1. Найдено, что распределение относительных интенсивностей ИК-полос

поглощения валентных Є-Н колебаний адсорбированных алканов зависит от природы цеолита и введенного в него катиона металла, причем наиболее сильно возмущенными оказываются первоначально полностью

симметричные С-Н колебания. Установлено, что относительные

интенсивности полос этих колебаний в ИК-спектрах увеличиваются в указанной последовательности катионов и цеолитов: ЕҐ <Na+ <Ва2+ < Mg2+ < Са2+ <Zn2+ < Мо5+ и Y <Mord ~ ZSM-5.

1. Предложен новый способ тестирования кислотных активных центров и

кислотно-основных пар гетерогенных катализаторов. Показано, что в качестве *количественной* характеристики силы активного центра можно использовать величины как абсолютных, так и относительных

интенсивностей ИК полос поглощения наиболее сильно поляризованных связей, участвующих в кислотно-каталитических превращениях углеводородов. Для тестирования^ силы льюисовских кислотных центров можно использовать как величину суммарной абсолютной- интенсивности полосы всех валентных Є-Н колебаний, так и величину относительной' интенсивности низкочастотной полосы поглощения от первоначально симметричного С-Н колебания в суммарном ИК-спектре всех полос С-Н колебаний\*адсорбированных алканов.

1. Предложен новый спектральный, подход и методика для оценки реакционной способности гетерогенных катализаторов кислотно-основного типа в реакциях гетеролитической диссоциации и дегидрировании алканов с использованием адсорбции этана в качестве тестовой молекулы, даны практические рекомендации по подбору эффективных катализаторов дегидрирования. На основании найденных эмпирических закономерностей, сделано заключение, что если при адсорбции этана относительная, интенсивность ИК-полос полносимметричного G-H колебания: превышает 70%, а. ее низкочастотный сдвиг больше Г20 см'1 , то на таком катализаторе должна происходить гетеролитическая диссоциативная адсорбция алканов-с последующим дегидрированием.
2. Обнаружено явление анизотропии поляризуемости по колебательным координатам при адсорбции углеводородов на активных центрах кислотных катализаторов. Установлено, что в результате адсорбции молекул углеводородов *абсолютные* интенсивности ИК-полос поглощения различных колебаний могут как увеличиваться, так и уменьшаться, по сравнению с аналогичными величинами для свободных молекул. Показано, что при адсорбции молекул углеводородов абсолютные интенсивности ИК- полос поглощения наиболее поляризованных колебаний превосходят аналогичные величины для молекул в газовой фазе.
3. Показано, что для сложных концертных механизмов реакций с одновременным участием нескольких химических связей (олигомеризация этилена, изомеризация- циклопропана в пропилен, раскрытие­циклопропанового кольца) в качестве индекса реакционной, способности адсорбированных молекул могут использоваться не только интенсивности ИК полос поглощения от основных валентных колебаний, но также и от составных колебаний;, которые наиболее сильно вовлекаются в соответствующие элементарные стадии.
4. С использованием методов ИК-спектроскопии и квантово-химических

расчетов проведено детальное исследование природы активных центров и реакционной способности катионов галлия, в цеолитах Ga/ZSM-5 при взаимодействии с водородом, углеводородами (С2-С3), N20, водой и СО. Показано, что в модифицированном галлием высококремнеземном цеолите ZSM-5 при восстановлении образуются катионы Ga+, а при окислении - оксоионы [Ga=0]+ или полиядерные кластеры оксоионов. При повышенных температурах катионы Ga+ способны диссоциативно адсорбировать молекулярный водород и легкие алканы по реакции окислительного присоединения, превращаясь в [H'-Ga3+-H']+ и [H-Ga3+-CnH2n+i]+ .

Установлено, что при высокой температуре катионы трехвалентного галлия в виде оксоионов GaO+ восстанавливаются в атмосфере водорода или алканов до Ga+.

Изучен механизм ароматизации этана и пропана на цеолитах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5, рассмотрены элементарные стадии и природа интермедиатов. Методом\* ИК-спектроскопии получены экспериментальные доказательства, что реакция на этих катализаторах протекает по двум различным механизмам, различающихся взаимедействием алканов и образующихся олефинов с катализаторами. Даны рекомендации по подбору эффективных катализаторов Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 и условий для реакции ароматизации легких алканов.