

С. В. ГЕРЕЙ, Э. В. РОЖКОВА, Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ БУТЕНОВ НА ЗАКИСНОМЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ И.К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 3 V 1971)

Известно, что закисномедный катализатор обладает различной избирательностью в отношении окисления бутена-1 в метилвинилкетон и изобутилена в метилакролеин (¹, ²). Для выяснения причин, обуславливающих это различие, мы исследовали хемосорбцию реагирующих газов на закиси меди методом и.к. спектроскопии.

Образец катализатора готовился растиранием аэросила ($S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$) с 6 вес. % Cu_2O , полученной по методике (²), с последующим прессованием 40 мг полученной смеси при $P = 7 \text{ т/см}^2$ в пластинки размером $6 \times 25 \text{ мм}$. Удельная поверхность Cu_2O в готовом образце составляла $50 \text{ м}^2/\text{г}$, его пропускание в области NaCl 35—40%. Образец тренировался в условиях, аналогичных (³). Спектры записывались на приборе ИКС-14 при температуре образца 30—35°. Спектральная ширина щели составляла 7 см^{-1} . Воспроизводимость результатов $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

В спектре адсорбированного C_4H_8-1 (рис. 1б) наблюдаются следующие изменения по сравнению со спектром газообразного олефина (рис. 1а): частота валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ -связи 1654 см^{-1} смещена в сторону меньших частот на 20 см^{-1} ; в области валентных колебаний CH -связей на полосе поглощения CH_3 (2971 см^{-1}) появляется при $2944\text{—}2930 \text{ см}^{-1}$ малоинтенсивное плечо, при этом сама частота ν_{CH_3} в адсорбированных молекулах мало отличается от соответствующей частоты в спектре газообразного C_4H_8-1 . Соответствующая частота в области деформационных колебаний CH наблюдается в виде широкой размытой полосы с высокочастотным краем при 1460 см^{-1} ($\delta_{\text{ас}}\text{CH}_3$).

При впуске кислорода в кювету с C_4H_8-1 , так же как и при адсорбции смеси олефина с O_2 (1:1) (рис. 1в), полоса поглощения при $2944\text{—}2930 \text{ см}^{-1}$ смещается до 2920 см^{-1} , при этом ее интенсивность увеличивается; широкая полоса $\delta_{\text{ас}}\text{CH}_3$ раздваивается на полосы 1460 и 1442 см^{-1} .

Кроме этого, в области 1700 см^{-1} в спектре появляется малоинтенсивная двугорбая полоса поглощения при 1706 и 1692 см^{-1} ; их интенсивность в присутствии O_2 увеличивается. Из спектров ацетальдегида и акролеина, адсорбированных на Cu_2O (рис. 1д, е), следует, что эти частоты в спектре хемосорбированного C_4H_8-1 принадлежат колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп указанных карбонильных соединений. После хемосорбции смеси C_4H_8-1 и O_2 при 300° и откачки газовой фазы в спектре Cu_2O (рис. 1ж) наблюдаются полосы поглощения, частоты которых близки к наблюдаемым частотам в спектре необратимо хемосорбированного метилвинилкетона (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о неоднородности поверхности Cu_2O . На энергетически более активных участках уже при комнатной температуре хемосорбированный C_4H_8-1 взаимодействует с хемосорбированным O_2 , с образованием, по-видимому, ацетальдегида и акролеина (наличие хемосорбированного O_2 на поверхности вполне вероятно, ибо по условиям (³) откачка Cu_2O производилась при 100°). На менее активных участках C_4H_8-1 хемосорбируется обратимо, при этом прочность $\text{C}=\text{C}$ -связи, а под влиянием O_2 также и прочность CH -связей в метиленовых груп-

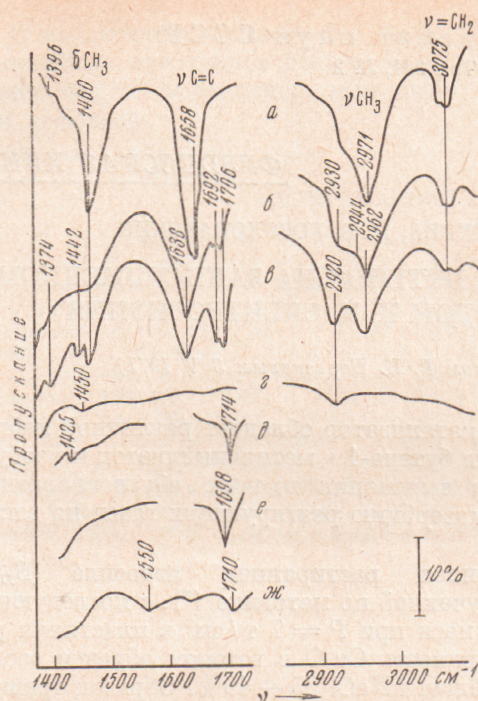


Рис. 1. Адсорбция C_4H_8-1 на Cu_2O/SiO_2 . а — газ; б — $Cu_2O + C_4H_8-1$, 20° , $P = 10$ мм рт. ст.; в — $Cu_2O/SiO_2 + C_4H_8-1 + O_2$, 20° , $P = 20$ мм рт. ст.; г — после откачки газов при 20° ; д — $Cu_2O/SiO_2 +$ ацетальдегид, 20° , $P = 5$ мм рт. ст.; е — $Cu_2O/SiO_2 +$ акролеин, 20° , $P = 5$ мм рт. ст.; ж — $Cu_2O/SiO_2 + C_4H_8-1 + O_2$, 300° , газы откачаны

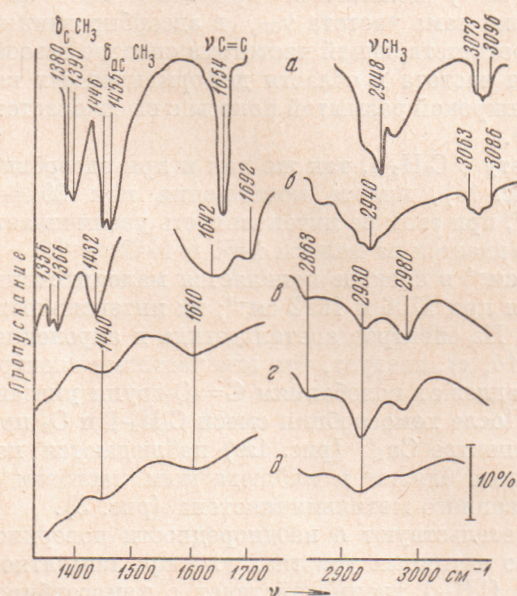


Рис. 2. Адсорбция *изо*- C_4H_8 на Cu_2O/SiO_2 . а — *изо*- C_4H_8 газ; б — $Cu_2O/SiO_2 +$ *изо*- C_4H_8 , 20° , $P = 10$ мм рт. ст.; в — после откачки газов при 20° ; г — $Cu_2O/SiO_2 +$ *изо*- C_4H_8 , 100° , 300° , $P = 10$ мм рт. ст., газы откачаны; д — $Cu_2O/SiO_2 +$ *изо*- $C_4H_8 + O_2$, 300° , газы откачаны

пах уменьшаются. Последнее доказываемое появлением в спектре слабой полосы при $2944-2930\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к $-CH_2-$ (^{5, 6}), ее смещением до 2920 см^{-1} и появлением частоты 1442 см^{-1} в области δCH в присутствии O_2 (соответствующая частота δCH_2 в газообразном C_4H_8-1 равна 1470 см^{-1} (⁵)). Следует отметить, что влияние O_2 на положение полос $C=C$, CH_3 и CH_2 не замечено.

Эти данные с учетом сведений о небольших различиях в частотах колебания CH_3 -групп в газообразном и хемосорбированном бутене-1 говорят в пользу представлений о хемосорбции олефина в виде π -комплекса на ионах Cu^+ , из которого в условиях катализа образуется адсорбированное π -аллильное промежуточное поверхностное соединение, взаимодействующее с хемосорбированным O_2 с образованием метилвинилкетона.

Наблюдаемые в спектре необратимо хемосорбированного C_4H_8-1 малоинтенсивные полосы при 2920 и 1450 см^{-1} (рис. 1г), не исчезающие при повышении температуры откачки до $350-400^\circ$, можно отнести к колебанию полимерной структуры, состоящей в основном из $-CH_2-$ групп (⁴).

Из сравнения спектров газообразного (рис. 2а) и адсорбированного *изо*- C_4H_8 (рис. 2б) следует, что величина полуширины полосы $C=C$ -связи (1654 см^{-1}) в адсорбированном состоянии заметно увеличивается, а ее максимум смещается в сторону меньших значений на 12 см^{-1} . Частоты $\nu_{as} CH_3$ (2948 см^{-1}), $=CH_2$ ($3073-3096\text{ см}^{-1}$), $\delta_{as} CH$ ($1446, 1455\text{ см}^{-1}$) и δ_s ($1380, 1390\text{ см}^{-1}$) в CH_3 -группах, а также $\delta=C(CH_3)_2$ (1380 см^{-1} (⁷)) в адсорбированных молекулах также

уменьшены по сравнению с частотами в газообразных молекулах на 8, 10, 18 и 24 см^{-1} . Все это свидетельствует об уменьшении прочности связей $\text{C}=\text{C}$ и CH при адсорбции.

Кроме того, в спектре адсорбированного *изо*- C_4H_8 (рис. 2б) присутствует полоса поглощения с частотой 1692 см^{-1} , которая появляется в спектре адсорбированного метилакролеина (рис. 4б) и значение которой близко также к частоте в спектре адсорбированного акролеина (рис. 1е). Поэтому можно думать, что она соответствует одному из этих соединений, образующихся при адсорбции *изо*- C_4H_8 на Cu_2O при комнатной температуре.

После откачки газовой фазы в спектрах в области νCH колебаний (рис. 2в) присутствуют частоты при 2980, 2930 и 2863 см^{-1} , а в области 1650—1300 см^{-1} — размытые полосы с максимумами при 1610 и 1440 см^{-1} . При адсорбции *изо*- C_4H_8 при 100 и 300° в отсутствие O_2 и откачки газовой фазы эти полосы не исчезают из спектра, при этом интенсивность полосы поглощения при 2930 см^{-1} увеличивается, а при 2980 см^{-1} уменьшается. Повышение температуры не влияет на величину интенсивности полосы при 1610 и 1440 см^{-1} . Первые из этих полос (в области валентных колебаний CH -связей) можно отнести к колебанию $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 - и CH_2 -группах (⁵, ⁶), относящихся, по-видимому, также к колебанию полимерных структур (⁴); полосу при 1610 см^{-1} можно отнести к колебанию ν_{as} карбоксилатного иона, а размытая полоса при 1440 см^{-1} соответствует, очевидно, накладывающимся друг на друга частотам колебаний $\delta\text{C}-\text{H}$ и $\nu_{\text{s}}-\text{COO}$. Сравнение полученных результатов свидетельствует об одинаковом механизме обратной хемосорбции обоих бутенов и позволяет предположить также идентичность их механизмов окисления на Cu_2O путем превращения π -комплексов в π -аллильные поверхностные соединения и дальнейшего окисления последних. Поэтому различная избирательность Cu_2O при окислении изобутена и *n*-бутена не может быть объяснена различиями адсорбции олефинов.

Для выяснения причины различной избирательности нами детально была изучена хемосорбция двух основных продуктов реакции — метилвинилкетона и метилакролеина — на Cu_2O .

Из сравнения спектров газообразного (рис. 3а) и адсорбированного на Cu_2O (рис. 3б, в) метилвинилкетона следует, что часть его молекул хемосорбируется в виде различных карбонатных и карбоксилатных прочно хемосорбированных поверхностных соединений (рис. 3в) с полосами поглощения после хемосорбции и откачки газовой фазы при комнатной температуре при 1712, 1641, 1555, 1500, 1460, 1424, 1403 и 1358 см^{-1} (⁶), и при 1712, 1641 и 1555 см^{-1} — после хемосорбции и откачки при 300° (рис. 3г). При этом интенсивность при 1712 см^{-1} после непродолжительного контакта с O_2 в области 200—300° увеличивается, интенсивность остальных полос после отработки O_2 при 100—300° уменьшается, а в спектре газовой фазы появляется частота газообразного CO_2 (2350 см^{-1} , рис. 3д). При обработке образца O_2 (2—3 часа) при 350° все полосы исчезают из спектра.

Из сравнения спектров газообразного (рис. 4а) и адсорбированного (рис. 4б, в) метилакролеина и из отсутствия в них полос поглощения в области 1500—1700 см^{-1} следует, что, в отличие от метилвинилкетона, прочно хемосорбированные поверхностные соединения карбонатного и карбоксилатного типа не образуются при хемосорбции этого соединения на Cu_2O при низких температурах (20—100°). Присутствующие в спектре (рис. 4в) полосы при 2935, 2820 и 1440 см^{-1} , по-видимому, соответствуют необратимо хемосорбированным поверхностным соединениям полимерного типа (⁶).

После хемосорбции метилакролеина при 300° и откачки газовой фазы в спектре (рис. 4г) присутствуют полосы в области νCH (2872—2970 см^{-1}) и малоинтенсивные частоты при 1610 ($\nu_{\text{as}}-\text{COO}^-$), 1440—1400 (δCH , $\nu_{\text{s}}-\text{COO}$) и 1364 см^{-1} (δCH), соответствующие необратимо хемосорбированным соединениям карбоксилатного и полимерного типа. При этом полосы при 1610 и 1400 см^{-1} исчезают из спектра после не-

продолжительной обработки образца O_2 при $100-300^\circ$, а остальные частоты удаляются из спектра только после 2—3 час. обработки образца при температурах выше 300° .

Полученные результаты показывают, что механизмы хемосорбции метилвинилкетона и метилакролеина существенно различаются. Основное различие заключается в повышенной хемосорбционной способности метилвинилкетона с образованием промежуточных

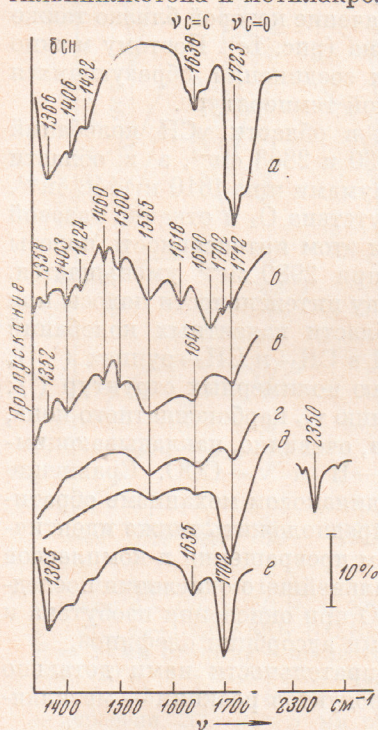


Рис. 3

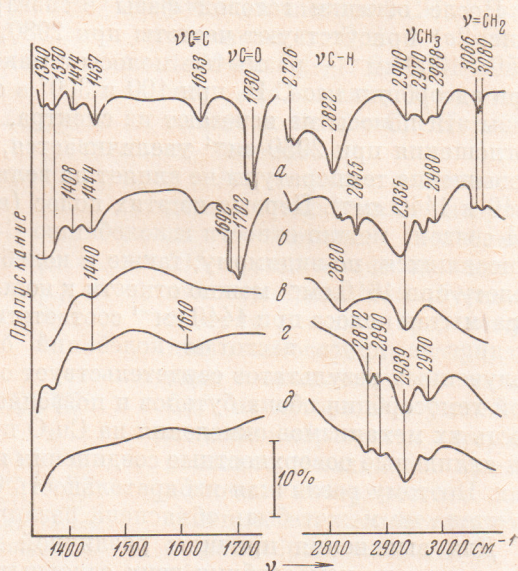


Рис. 4

Рис. 3. Адсорбция метилвинилкетона на Cu_2O/SiO_2 . а — газ; б — $Cu_2O/SiO_2 + MBK$, 20° , $P = 5$ мм рт. ст.; в — после откачки газа при 20° ; г — после откачки при 300° ; б — $Cu_2O/SiO_2 + MBK + O_2$, 100 , 300° , $P = 10$ мм рт. ст., газы откачаны; е — $SiO_2 + MBK$.

Рис. 4. Адсорбция метилакролеина на Cu_2O/SiO_2 . а — газ; б — $Cu_2O/SiO_2 + MA$, 20° , $P = 5$ мм рт. ст.; в — после откачки МА при 20° ; г — $Cu_2O/SiO_2 + MA$, 300° , газы откачаны, д — после обработки O_2 , 300° , 10 мин.

поверхностных соединений карбонатного и карбоксилатного типа, окисляющихся при $100-300^\circ$ в углекислый газ. В случае метилакролеина эта тенденция выражена в меньшей степени. Следовательно, низкая избирательность Cu_2O в отношении окисления C_4H_8-1 в метилвинилкетон обусловлена значительным доокислением последнего в CO_2 , тогда как метилакролеин доокислению почти не подвергается. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными по изучению кинетики окисления бутенов на закисномедном катализаторе (¹, ²).

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
3 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Я. Рубаник, Я. Б. Гороховатский, Неполное каталитическое окисление олефинов, Киев, 1965. ² Е. Н. Попова, Я. Б. Гороховатский, Э. В. Рожкова, Укр. хим. журн., 31, 10 (1965). ³ Э. В. Рожкова, С. В. Герей, Я. Б. Гороховатский, ДАН, 181, № 1 (1968). ⁴ L. N. Little, J. Phys. Chem., 63, 1616 (1959). ⁵ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ⁶ Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969. ⁷ К. В. Нельсон, Спектры комбинационного рассеяния низкомолекулярных форм и строение полиизобутилена, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, М.—Л., 1965, стр. 58.