

УДК 541.128+542.97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. АНТИПИНА, О. Ф. КИРИНА

О РОЛИ КООРДИНАЦИОННО-СВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ИСХОДНОЙ И ФТОРИРОВАННОЙ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА И ДЕГИДРАТАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 VI 1972)

Фторированная окись алюминия является высокоактивным катализатором превращений углеводородов, что связано с образованием на поверхности основных фторидов алюминия (^{1, 2}). Высокая активность в реакциях крекинга и алкилирования коррелируется с концентрацией сильных протонных центров (^{1, 3}). Кроме того, фторированная окись алюминия по сравнению с исходной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет более высокую активность и в таких реакциях, как изомеризация 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2 (⁴) и дегидратация изопропилового спирта (⁵). Ранее Антипиной с сотрудниками (⁶) было высказано предположение, что возникновение сильных протонных центров связано с состоянием хемосорбированных молекул воды. Представляло интерес выяснить влияние состояния координационно-связанных молекул воды и силы протонных центров на протекание реакций крекинга кумола и дегидратации изопропилового спирта.

В настоящей работе, в отличие от предыдущих работ, в качестве исходного образца использовалась $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ особой чистоты* (⁷).

Каталитическая активность в реакции крекинга кумола и дегидратации изопропилового спирта оценивалась в импульсной микрокаталитической установке (^{8, 9}). Поверхностная кислотность определялась титрованием *n*-бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета, арилметанолов по методике (¹⁰). Характеристики образцов приведены в табл. 1.

Наблюдается линейная зависимость активности в реакции крекинга кумола (kR/S) от величины протонной кислотности, H_R/S , определенной с индикатором дифенилметанолом (рис. 1, 1).

Каталитическая активность образцов в дегидратации изопропилового спирта (α/S) изменяется пропорционально величине протонной кислотности H_R/S , найденной с индикатором трифенилметанолом (рис. 1, 2), который определяет более слабые протонные центры ($pK = -6,63$) по сравнению с дифенилметанолом ($pK = -13,3$).

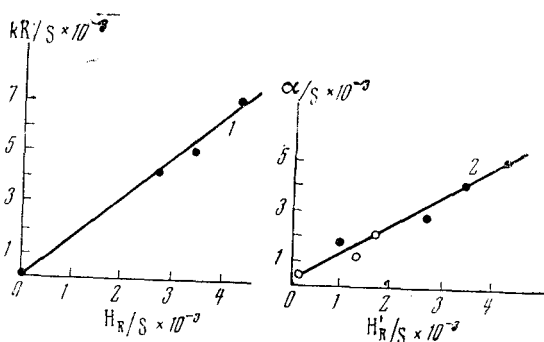


Рис. 1. Зависимость активности образцов в реакциях крекинга кумола (1) и дегидратации изопропилового спирта (2) от величины протонной кислотности. 1 — $pK = -13,3$; 2 — $pK = -6,63$. Светлые точки — фторированная $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, отравленная ионами Na

* Спектральный эмиссионный анализ примесей (вес.%): Na 0; Ca 0,005, Mg 0,005; Mn 0,0001; Fe 0,0003—0,0005; Cu 0,001; Si 0,05—0,1.

Таблица 1

№№ п.п.	Образцы катализаторов	Содержание фтора, вес. %	$S_{уд}^1$, м ² /г	kK/S^2 (10^{-3} ммол/м ² атм·сек), при 410°С	α/S^3 (10^{-3} ммол/м ² атм·сек), при 230°С	Протонная кислотность (10^{-3} экв/м ²)	
						H_R/S с дифенилметанолом (рК — 13,3)	H'_R/S с трифенилметанолом (рК — 6,63)
1	γ -Al ₂ O ₃	0,0	210	0,0	1,80	0,00	0,95
2	Фторированная γ -Al ₂ O ₃	2,0	185	4,2	2,70	2,70	2,70
3	То же	2,9	175	5,0	4,10	3,42	3,40
4	То же	6,0	150	7,2	5,00	4,30	4,25
5	То же, обработано 1NCH ₃ COONa	6,0	155	0,0	2,00	0,00	1,62
6	То же, обработано 5NCH ₃ COONa	6,0	150	0,0	1,07	0,00	1,33
7	То же, обработано 0,1NNaOH	5,7	160	0,0	0,31	0,00	0,13

¹ Удельная поверхность; ² эффективная константа скорости реакции крекинга кумола, рассчитанная по уравнению (8); ³ кажущаяся константа скорости реакции дегидратации изопропилового спирта, рассчитанная по уравнению (9); * образцы №№ 5, 6, 7 содержат 0,5; 1,0; 2,1 вес. % Na соответственно.

Образцы фторированной γ -Al₂O₃, отравленные ионами натрия из растворов CH₃COONa (см. табл. 1), были полностью неактивны в реакции крекинга кумола, но проявляли заметную активность в дегидратации (рис. 1, 2). На основании полученных данных можно полагать, что реакция дегидратации протекает с участием протонных центров, определяемых с индикатором трифенилметанолом.

Для подтверждения присутствия на поверхности протонных центров различной силы и выяснения вопроса их происхождения было изучено состояние гидратного покрова и активные центры поверхности методом и.к. спектроскопии (¹¹). На поверхности γ -Al₂O₃, наряду с тремя типами OH-групп (3725, 3670, 3560 см⁻¹) различной термической устойчивости, есть H-связанные молекулы воды, удаляющиеся до 200°, и координационно-связанные молекулы H—O—H (1615, 3550 см⁻¹), удерживающиеся до 300°.

При адсорбции пиридина (Py) на поверхности γ -Al₂O₃, прокаленной при 250° (рис. 2а, 1, 2), наблюдается одновременное появление полос поглощения, характерных для Py на апротонных (LPy) (1618, 1490, 1450 см⁻¹) и протонных (PyH⁺) (1545, 3075, 3270 см⁻¹) центрах (¹²). Полоса поглощения, характерная для валентных колебаний координационно-связанных молекул воды, смещена от 3550 до ~3500 см⁻¹, что явно свидетельствует о взаимодействии с Py. При адсорбции тщательно обезвоженного пиридина (¹²) на поверхности γ -Al₂O₃, не имеющей координационно-связанных молекул воды (кривая 3), в спектре появляются полосы LPy (кривая 4), после напуска паров воды — полосы PyH⁺ (кривая 5). Следовательно, координационно-связанные молекулы воды, удерживающиеся на поверхности γ -Al₂O₃ до 300°, служат источником протонной кислотности.

На поверхности фторированной γ -Al₂O₃ (6% F), прокаленной в вакууме при 200°, есть два типа OH-групп (3725, 3670 см⁻¹) и координационно-связанные молекулы воды (1620, 3550 см⁻¹) (рис. 2б, 1), которые удаляются при прогреве образца в интервале 300—400° (кривые 2, 3), одновременно в спектре появляются полосы поглощения с частотами $\delta = 1610$ см⁻¹, $\nu = 3540$ см⁻¹, характеризующие деформационные и валентные колебания координационно-связанных молекул воды иного типа, которые удерживаются до 500° (кривая 4).

Высокая термическая устойчивость последних связана с усилением электроакцепторных свойств атомов Al вследствие замещения гидроксильных групп на атомы фтора. Увеличение связи кислорода молекулы

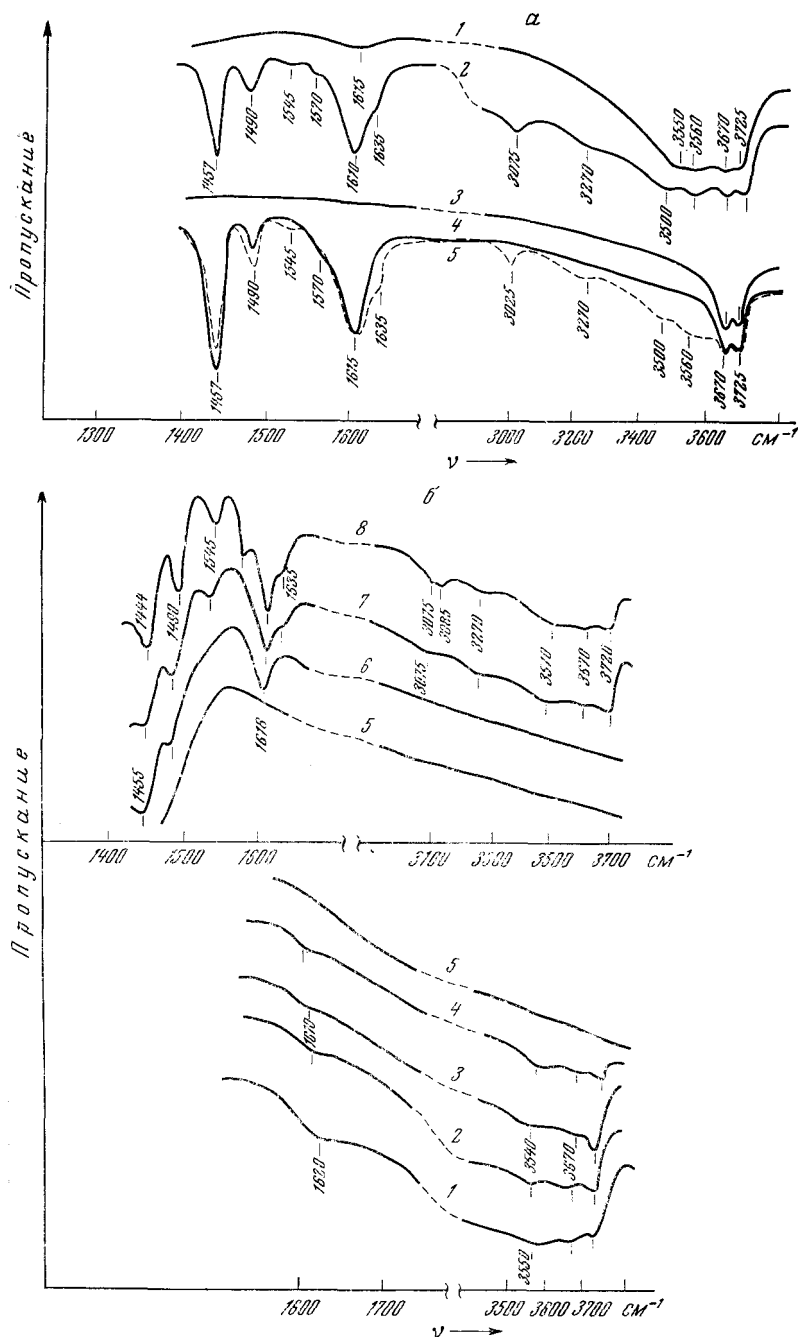


Рис. 2. а — и.к. спектры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после дегидратации в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 250°C (1), последующей адсорбции пиридина при $P/P_s = 0,005$ (2), прокаливания исходного образца в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 500°C (3), адсорбции пиридина при $P/P_s = 0,005$ (4) и паров воды при $P/P_s = 0,01$ (5). б — и.к. спектры фторированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6% F) после дегидратации в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 200 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5) $^\circ\text{C}$; после адсорбции пиридина при $P/P_s = 0,004$ (6), дальнейшей адсорбции паров воды при $P/P_s = 0,01$ (7) и пиридина при $P/P_s = 1$ (8)

H—O—H с поверхностным атомом Al приводит к образованию сильно протонизированных молекул воды. Координационно-связанные молекулы воды и OH-группы, незамещенных на фтор, удаляются с поверхности фторированной γ -Al₂O₃ при 600° (кривая 5). На исходной γ -Al₂O₃ поверхностные OH-группы удерживаются до более высоких температур (>700°). Ослабление связи OH-групп с поверхностью фторированной γ -Al₂O₃ можно объяснить высокой электроотрицательностью введенного фтора.

При адсорбции Ru на фторированной γ -Al₂O₃, прокаленной при 600°, в спектре появляются полосы поглощения, характерные только для LRu: 1455, 1490, 1618 см⁻¹ (рис. 26, 6). Добавление паров приводит к появлению полос поглощения RuH⁺: 1540, 1635, 3075, 3270 см⁻¹ (кривая 7). Смещение полосы поглощения координационно-связанной воды до 3510 см⁻¹ (см. кривые 3 и 7) и неизменность полос поглощения OH-групп позволяет утверждать, что источником сильных протонных центров являются координационно-связанные молекулы воды, удерживающиеся на поверхности фторированной γ -Al₂O₃ до 500°.

Таким образом, сопоставление каталитических, кислотных свойств γ -Al₂O₃ и фторированной γ -Al₂O₃ с результатами изучения гидратного покрова и активных центров поверхности методом и.-к. спектроскопии позволяет утверждать, что для протекания реакций дегидратации изопропилового спирта и крекинга кумола необходимы протонные центры различной силы.

Координационно-связанные молекулы воды (1610, 3540 см⁻¹), удерживающиеся на поверхности катализатора до 500°, — сильные протонные центры ($pK = -13,3$), катализирующие реакцию крекинга кумола. Второго типа, координационно-связанные молекулы воды (1620, 3550 см⁻¹), удерживающиеся до 300—350°, являются источником слабых протонных центров ($pK = -6,63$), ответственных за процесс дегидратации изопропилового спирта.

Авторы благодарны Г. Д. Чукину за большую помощь при выполнении спектральной части работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Антипина, О. В. Булгаков, ДАН, 179, № 4, 845 (1968). ² Т. В. Антипина, О. В. Булгаков, ЖФХ, 43, № 4, 859 (1969). ³ Э. Хабибуллаева, Т. В. Антипина, Нефтехимия, 9, № 3, 368 (1969). ⁴ С. П. Тихомирова, Т. В. Антипина, Т. А. Цайлингольд, Нефтепереработка и нефтехимия, № 8, 26 (1971). ⁵ О. Ф. Кирпина, Т. В. Антипина, Вестн. Моск. ун-в., № 2, 178 (1972). ⁶ О. В. Булгаков, Т. В. Антипина, А. В. Уваров, Вестн. Моск. ун-в., № 5, 25 (1968). ⁷ С. Г. Майрановский, Е. Ф. Кутепов, Пат. СССР, 105996, 1957. ⁸ H. W. Hobgood, D. W. Bassett, J. Phys. Chem., 64, 169 (1960). ⁹ В. В. Ющенко, Т. В. Антипина, ЖФХ, 43, № 11, 2982 (1969). ¹⁰ A. E. Hirschler, J. Catalysis, 2, 428 (1963). ¹¹ Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, Журн. прикл. спектроскоп., 13, 89 (1970). ¹² E. P. Parry, J. Catalysis, 2, 311 (1963).