

նկատված է ՊՍ և ԱՍ մակերեսային շրջանական կոմպլեքսների և ադսորբցիոն ձևերի կայունության տարբերություն:

A STUDY OF THE ADSORPTION OF PROPARGYL AND ALLYL ALCOHOLS ON SILICAGEL SURFACE BY IR SPECTROSCOPIC AND CALORIMETRIC METHODS

G. G. GRIGORIAN, M. H. SHARAF and N. M. BEYLERIAN

The adsorption of propargyl (PA) and allyl (AA) alcohols on the surface of hyper-pure silicagel has been studied. It has been shown that at lower degrees of surface occupation a chemisorption of alcohols takes place resulting the formation of the corresponding ethers of PA and AA, which remain on the surface adsorbed in the presence of oxygen up to 473° K. It has been detected that for PA and AA both H-bonds stability of complexes and the stability of adsorption shapes differ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. Г., Джулакян Р. Х., Мушегян А. В., Хачатурян К. Э. — Хим. и хим. технология. Межвуз. сб. научн. тр., Ереван, 1982, вып. 1, с. 74.
2. Григорян Г. Г., Камалян О. А., Мушегян А. В. — VI Всесоюзн. школа-семинар по применению оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата, 1980, Тез. докл., с. 33.
3. Камалян О. А., Григорян Г. Г., Мушегян А. В. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2 (159), с. 97.
4. Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Тозалакян П. В., Хачатурян К. Э. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 3, с. 169.
5. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. — ЖПХ, 1968, т. 8, № 5, с. 872.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 483—488 (1987 г.)

УДК 541.18+128.183+547.362

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ NiO/СИЛИКАГЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

М. Г. ШАРАФ, Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1986

На основании ИК спектроскопических исследований адсорбции ПС на NiO/силикагелевых катализаторах показано, что происхождение (генезис) носителя активной фазы имеет большое значение при образовании активных центров поверхности. Установлено, что после адсорбции и повышения температуры до 573 К на поверхностях окисленных NiO/силикагелевых катализаторов происходит хемосорбция с образованием акролена—продукта изомеризации ПС, а на поверхности NiO/аэросиловых катализаторов при низких температурах (343 К) образуется формальдегид—продукт расщепления ПС.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Ранее в работах [1, 2] была исследована адсорбция ацетиленовых карбинолов (диметилэтинилкарбинол, пропаргильовый спирт) на по-

верхностях Mo, W, Re-силикагелевых катализаторов, приготовленных на основе особо чистого (ОСЧ) силикагеля. Указанные катализаторы проявили высокую активность в каталитических превращениях ацетиленовых карбинолов, и автором работы [3] предложены как селективные катализаторы изомеризации ДМЭК, ПС. На основе адсорбционных данных ацетиленовых карбинолов и с учетом природы поверхностных активных центров, участвующих в каталитических превращениях, были предложены вероятные механизмы изомеризации, расщепления и дегидратации ацетиленовых карбинолов [4].

Целью данной работы является ИК спектроскопическое исследование адсорбции ПС на поверхностях нанесенных NiO/силикагелевых катализаторов с носителями различного генезиса.

NiO/силикагелевые катализаторы получены нанесением NiO (10%) на поверхностях аэросила и ОСЧ силикагелей. Текстуриные параметры ОСЧС приведены в таблице.

Текстуриные параметры силикагелей

№№ образцов SiO ₂	$S_{уд}$, м ² /г	Плотность, г·см ³	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, Å
I	175	аэросил	—	—
II	200	0,24	1,93	340
III	180	0,40	0,92	250

Содержание одновалентных катионов составляет 10^{-3} , а двухвалентных (Ca²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺) — 10^{-4} — 10^{-6} вес. %.

Образцы для ИК исследований прессовались в таблетки размером $1 \times 3,10^{-4}$ м² (без связующего), ИК спектры снимались на приборе UR-20 в кювете с компенсацией газовой фазы.

Перед снятием спектров все образцы подвергались предварительной обработке в хвостовой части кюветы (термовакuumировались в течение 1 ч при 773 К, выдерживались в среде кислорода при той же температуре 2 ч и термовакuumировались в течение 2 ч).

ИК спектр окисленного образца NiO/SiO₂ (I) (аэросил) характеризуется узкой полосой поглощения (п. п.) в области валентных колебаний ОН-группы с максимумом при 3750 см^{-1} (рис. 1, кр. 1). Адсорбция ПС приводит к появлению в ИК спектре п. п. колебаний адсорбированного ПС при $3320 \text{ (}\nu \equiv \text{CH)} \text{ и } 2900\text{--}2800 \text{ см}^{-1} \text{ (}\nu \text{CH}_2\text{)}$ (кр. 2). В области колебаний ОН-групп наблюдается уменьшение интенсивности полосы 3750 см^{-1} и появление широких п. п. возмущенных ОН-групп с максимумами при $3650 \text{ и } 3450 \text{ см}^{-1}$, в низкочастотной области спектра появляется полоса 1730 см^{-1} . Откачка образца при комнатной температуре приводит к удалению из спектра п. п. $1730 \text{ и } 3450 \text{ см}^{-1}$ и к некоторому увеличению интенсивности полосы 3750 см^{-1} (кр. 3). Дальнейшая откачка при 573 К приводит к увеличению интенсивности полосы 3750 см^{-1} и к некоторому уменьшению интенсивности:

п. п. 3320 и 2980–2900 см^{-1} (кр. 4). Наличие п. п. колебаний на спектре после термовакuumирования свидетельствует о существовании на поверхности NiO/аэросил фрагментов $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$, связанных с поверхностью.

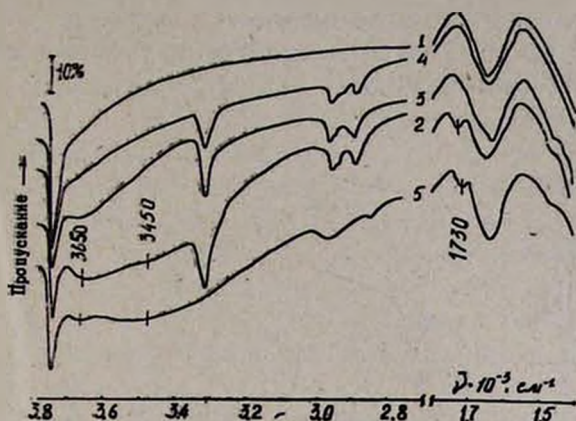


Рис. 1. ИК спектр ПС, адсорбированного на поверхности NiO/аэросил: 1 — NiO/аэросил после предварительной обработки (см. в тексте), 2 — адсорбция ПС, $p = 1$ тор, 3 — после откачки при $T_{\text{комн}}$, 4 — после откачки при 473 К, 5 — после адсорбции формальдегида.

Адсорбция (кр. 5) и откачка при комнатной температуре формальдегида—продукта реакции расщепления ПС—показывает, что п. п. 1730 см^{-1} относится к колебаниям —C=O группы, а 3450 см^{-1} —к возмущенным OH-группам поверхностного водородосвязанного комплекса формальдегида.

ИК спектр окисленного образца NiO/SiO₂ (II) (рис. 2, кр. 1) не отличается от спектра катализатора с носителем аэросил, что нельзя сказать об ИК спектре образца с носителем III (кр. 2), где видна п. п. 3680 см^{-1} , которую можно отнести к поверхностным OH-группам кислого характера [6]. Постепенное увеличение количества адсорбированного ПС на образцах с носителями II и III приводит к появлению в спектрах колебаний поверхностного H-связанного комплекса ПС (кр. 3, 4). В спектре NiO/SiO₂ III отсутствуют п. п. 3450 и 1720 см^{-1} . Вакуумирование образцов с носителями II и III при комнатной и высоких температурах (373, 473, 573 К) приводит к частичному снижению интенсивности всех п. п. H-связанных комплексов ПС и некоторому увеличению интенсивности полосы 3750 см^{-1} . Повышение температуры образца с носителем III в интервале 373—473 К без откачки не дает в спектре ПС никаких изменений, а при 573 К в низкочастотной области спектра появляется новая полоса с максимумом 1690 см^{-1} и меняется контур ассоциированных OH-групп в области 3600—3400 см^{-1} , одновременно понижается интенсивность полосы 3320 см^{-1} (кр. 5). Откачка образца при комнатной температуре приводит к удалению из спектра п. п. 1690 см^{-1} и выпрямлению контура полосы в области 3500—3400 см^{-1} .

Следует отметить, что в спектрах образцов с носителями аэросил и SiO_2 II при их нагревании до 573 К наряду с полосой 1730 см^{-1} появляется и полоса 1690 см^{-1} .

Адсорбция акролеина—продукта изомеризации ПС—привела к появлению на поверхности NiO/SiO_2 III Н-связанных комплексов с п. п. 1690 см^{-1} (кр. 6). Увеличение количества акролеина в спектре привело к резкому увеличению интенсивности п. п. низкочастотных ассоциированных ОН-групп 3450 см^{-1} (кр. 7).

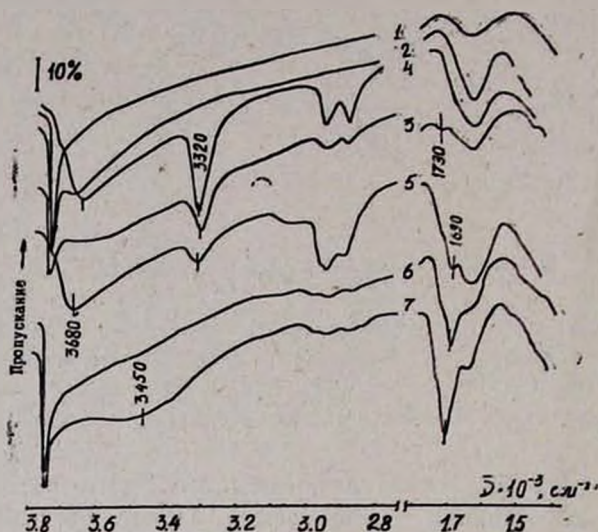


Рис. 2. ИК спектр ПС, адсорбированного на поверхностях NiO/SiO_2 : 1 — NiO/SiO_2 (II) после предварительной обработки, 2 — NiO/SiO_2 (III) после предварительной обработки, 3 — адсорбция ПС на NiO/SiO_2 (II), $p = 1 \text{ тор}$; 4 — адсорбция ПС на NiO/SiO_2 (III), $p = 1 \text{ тор}$; 5 — после адсорбции ПС и нагрева при 573 К; 6 — акролеин ($p < 0,1 \text{ тор}$), 7 — акролеин ($p > 1 \text{ тор}$).

Нужно отметить, что полоса поглощения 1690 см^{-1} не появляется при высоких температурах 413—573 К адсорбции ПС. Указанные п. п. исчезают из спектра при откачке образцов при комнатной температуре. Приведенные данные показывают, что на поверхностях NiO/силикагелевых катализаторов после повышения температуры до 573 К протекает реакция изомеризации ПС. Нечетко выраженная полоса 3450 см^{-1} , наблюдаемая при адсорбции ПС и при дальнейшем повышении температуры до 573 К, связана с малым количеством образовавшегося акролеина. Следует также отметить, что акролеин образуется за счет поверхностных Н-связанных комплексов ПС, о чем свидетельствует уменьшение в спектре интенсивности полосы 3320 см^{-1} при появлении валентных колебаний карбонильной группы в акролеине. Основываясь на данных ранних исследований [4] можно предположить, что на поверхности NiO/силикагелевых катализаторов существуют бренстедовские кислотные центры, ответственные за реакцию изомеризации, в отличие от NiO/аэросиловых , на которых существуют основные центры, ответст-

венные за реакцию расщепления. Следует отметить, что при повышенных температурах (573 К) наряду с основными центрами на поверхности NiO/аэросил катализатора также появляются бренстедовские кислотные центры. Авторами [5] также наблюдается наличие бренстедовских кислотных центров на поверхности NiO/SiO₂ катализаторов.

Анализ ИК спектров адсорбированного ПС на поверхности восстановленного образца NiO/SiO₂ II (в среде H₂ при 773 К в течение 3 ч) показал, что после первых порций адсорбции особых изменений в спектре не происходит по сравнению со спектром, полученным на окисленных образцах. Повышение температуры до 473 К без откачки приводит к появлению в спектре п. п. в областях 1600 и 3000—3040 см⁻¹. Указанные п. п. наблюдаются и при адсорбции при высоких температурах, начиная с 573 К. Откачка образца при комнатной температуре не приводит к изменениям в спектре. Данные полосы поглощения можно отнести к колебаниям C=C связей в продуктах олигомеризации и частичной полимеризации ПС на поверхности восстановленных NiO/силикагелевых катализаторов.

Таким образом, ИК адсорбционные исследования нанесенных NiO/силикагелевых катализаторов показали, что генезис носителя активной фазы имеет большую роль при образовании активных центров поверхности.

ՆԻԿԵԼ-ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԱՎՍՈՐԲՅԱԿՆԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Հ. ՇԱՐԱՖ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Նիկել-սիլիկագելային կատալիզատորի մակերեսին պրոպարգիլային սպիրտի (ՊՍ) ադսորբցիայի իվ սպեկտրոսկոպիական ուսումնասիրության հիման վրա ցույց է տրված, որ մակերեսային ակտիվ կենտրոնների առաջացման վրա մեծ ազդեցություն ունի կրողի ծագումը (գենեզիսը)։ Բացահայտված է, որ ՊՍ ադսորբցիայից և մինչև 473 К ջերմաստիճանի բարձրացումից հետո նիկել-սիլիկագելային կատալիզատորի մակերեսին առաջանում է ՊՍ իզոմերացման արգասիքը՝ ալկոլենինը, իսկ Ni-աերոսիլային կատալիզատորի մակերեսին ցածր ջերմաստիճանում (343 К) առաջանում է ՊՍ ճեղքման ռեակցիայի արգասիքը՝ ֆորմալդեհիդը։

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF PROPARGYL ALCOHOL ON THE SURFACE OF NI-SILICAGEL CATALYSTS

M. H. SHARAF, G. G. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

On the basis of IR spectroscopic investigation of the adsorption of propargyl alcohol (PA) on Ni-silicagel catalysts it has been concluded that the origin of the carrier on the active phase is of great importance for the formation of the active centers on the surface. It has been established that on increasing the temperature up to 573° K, after the

adsorption of PA takes place the chemisorption on the surface of the oxidized Ni-silicagel catalysts follows resulting acrylic aldehyde — the product of PA isomerization, whereas on the surface of Ni-alrosyl catalysts at low temperature the product of desintegration of PA-formaldehyde — is formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Хим. и хим. технология. Межвуз. сб. научн. тр., Ереван, 1982, с. 84.
2. Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Джулалян Р. Х. — Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по химии ацетилена. Ереван, 1984.
3. Мушегян А. В. — Структура и реакционная способность ацетиленовых соединений на поверхности оксидных катализаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Тбилиси, 1986, 450 с.
4. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции α -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИК спектроскопии, калориметрии и квантовохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1981, 154 с.
5. Локтев М. И., Рубинштейн А. М. — Кин. и кат., 1972, № 13, с. 464.
6. Кукин Г. Д., Игнатьева Л. А. — ЖПС, 1968, т. 8, № 5, с. 872.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 488—494 (1987 г.)

УДК 541.18+128.183+547.362

СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ФАЗ Ni-, Mo-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Г. Г. ГРИГОРЯН, М. Г. ШАРАФ, З. А. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1986

На примере Ni-, Mo-силикагелевых катализаторов, полученных на основе особо чистых (ОСЧ) силикагелей показано, что концентрация активной фазы по-разному влияет на дифференциальные теплоты адсорбции воды, метилового (МС) и пропаргенового спирта (ПС).

Установлено, что увеличение теплоты адсорбции МС с увеличением содержания MoO_3 на поверхности силикагеля связано с уменьшением размеров кристаллитов MoO_3 . На основании калориметрических и рентгенографических данных показано, что образование активных фаз и размеры кристаллитов MoO_3 и NiO зависят от характера поверхности носителя.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 6.

Ранее в работах [1, 2] были рассмотрены характер и поведение поверхностных кислотно-основных и координационно-ненасыщенных активных центров Mo, Re, W-силикагелевых катализаторов в каталитических превращениях ацетиленовых карбинолов. Было установлено, что изменение бренстедовской кислотности поверхности и каталитической активности Mo-силикагелевых катализаторов зависит от природы поверхности носителя (ОСЧ силикагелей).