

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ  
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Д.В.ПИСАРЖЕВСКОГО

На правах рукописи

КАПРАН

Андрей Юрьевич

ПРИРОДА И ОКИСЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ХЕМОСОРБЦИИ РЯДА  
АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА НА ОКСИДНОМАРГАНЦЕВОМ  
КОНТАКТЕ

02.00.15 - химическая кинетика и катализ

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Киев - 1992



00819731 (Т)

Работа выполнена в С  
туте физической химии име

- Научный руководитель - доктор химических наук  
Вольфсон В.Я.
- Научный консультант - кандидат химических наук  
Марусяк С.А.
- Официальные оппоненты - доктор химических наук  
Пятницкий Ю.И.  
доктор химических наук,  
профессор Яцимирский В.К.
- Ведущая организация - Институт катализа СО РАН,  
Новосибирск

Защита состоится "20" ОКТАБРЯ 1992г. в 14<sup>00</sup> часов на  
заседании Специализированного совета Д 016.01 при Ордена Трудо-  
вого Красного Знамени Институте физической химии имени Л.В.Пи-  
саржевского АН Украины /252028, г.Киев-28, проспект Науки, 31/

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
ИФХ АН Украины

Автореферат разослан "16" СЕНТЯБРЯ 1992 года

Ученый секретарь  
Специализированного совета  
доктор физико-математических наук,  
профессор

*Э.Н.Король*

Э.Н.КОРОЛЬ

АБ-25.585

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из важнейших областей практического применения гетерогенных каталитических процессов является очистка выбросных газов от примесей токсичных веществ. С целью обезвреживания газо-воздушных вентиляционных выбросов промышленных предприятий все более широкое применение находит адсорбционно-каталитический метод. Этот метод является одним из наиболее энергоэкономных, поскольку очистка в данном случае осуществляется в условиях, предшествующих началу каталитической реакции - при комнатной, или близкой к ней, температуре. При этом удаление примеси происходит за счет образования из токсичного компонента соединений, прочно связанных с поверхностью адсорбента-катализатора. На последующей стадии регенерации контакта при повышении температуры имеет место превращение поверхностных соединений в нетоксичные продукты реакции.

Для определения возможности использования адсорбционно-каталитического метода при очистке газов и выбора оптимальных условий проведения процесса необходимы исследования форм адсорбционного взаимодействия удаляемых веществ с поверхностью катализатора, а также реакционной способности образующихся при этом поверхностных структур в процессе регенерации контакта.

Одними из наиболее токсичных веществ, присутствующих в выбросах различных промышленных предприятий, являются ароматические углеводороды, в частности, алкилпроизводные бензола и стирол. В Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского АН Украины разработан катализатор МКП-1, который в настоящее время успешно применяется при адсорбционно-каталитической очистке выбросов ряда предприятий от некоторых органических веществ - в том числе стирола. Процесс регенерации контакта в этом случае осуществляется за счет глубокого окисления продуктов хемосорбции удаляемых примесей. Основным компонентом названного катализатора является гидратированный диоксид марганца.

Обзор литературы свидетельствует о весьма ограниченном количестве публикаций, посвященных исследованию природы продуктов хемосорбционного взаимодействия ароматических углеводородов с оксидными катализаторами, а также реакционной способности соответствующих поверхностных соединений в окислительных процессах. Кроме того, в литературе практически отсутствуют данные о поверхностных струк-

АНБ им. В. Стефанова  
АН УРСР

турах, образующихся на оксидных, в частности, оксидномарганцевых, катализаторах при хемсорбции С-производных бензола, содержащих более одного атома углерода в боковой цепи.

Перечисленные выше факторы определяют актуальность настоящей работы.

Цель работы состояла в идентификации поверхностных соединений, образующихся в условиях предкатализа на гидратированном диоксиде марганца  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при хемсорбции стирола и ряда алкилпроизводных бензола /толуола, этил- и пропилбензола/. Кроме того, в задачу работы входило исследование окисления продуктов хемсорбции названных ароматических веществ в процессе регенерации катализатора.

Научная новизна. Установлено, что хемсорбционная способность ароматических углеводородов /бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола и стирола/ на гидратированном диоксиде марганца находится в антибатной зависимости от их потенциалов ионизации.

Впервые, на примере стирола, этил- и пропилбензола, показано, что хемсорбция С-производных бензола, содержащих более одного атома углерода в боковой цепи, приводит в условиях предкатализа на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к образованию двух типов поверхностных карбоксилатных соединений - бензоатов и формиатов. Образование формиатов происходит за счет окисления фрагментов боковых цепей названных ароматических веществ. Окислительная хемсорбция толуола на данном контакте приводит к образованию только лишь бензоата.

Обосновано заключение о том, что первичным этапом химических превращений активированных молекул пропилбензола на поверхности  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является разрыв связи С-Н при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода боковой цепи.

Предложена схема начальных этапов окислительных превращений исследуемых ароматических углеводородов на поверхности гидратированного диоксида марганца в условиях предкатализа.

Практическая ценность. Показана принципиальная возможность использования адсорбционно-каталитического метода для очистки газов от примесей ряда алкилпроизводных бензола /толуола, этил-, пропилбензола/, а также ацетальдегида.

Изученные в настоящей работе особенности температурно-программированных поверхностных реакций глубокого окисления продуктов хемсорбции органических соединений могут быть использованы при выборе оптимального режима регенерации оксидномарганцевого контакта в процессе адсорбционно-каталитической очистки газов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. При хемосорбции стирола, этил- и пропилбензола в условиях предкатализа на гидратированном диоксиде марганца  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$  происходит образование двух типов поверхностных карбоксилатных соединений - бензоата и формиата. Наличие формиатов на поверхности контакта обусловлено окислением фрагментов боковых цепей названных ароматических углеводородов. Окислительная хемосорбция толуола на данном катализаторе приводит к образованию только бензоата.

2. Оксидномарганцевый катализатор может быть использован при адсорбционно-каталитической очистке газов от примесей ряда алкилароматических соединений /толуола, этил- и пропилбензола/, а также ацетальдегида.

Апробация работы. Основные результаты были доложены на IV Всесоюзной конференции по окислительному гетерогенному катализу /Ваку, 1986г./, V Всесоюзной конференции по каталитической очистке газов /Тбилиси, 1989г./, VIII советско-французском семинаре /Катализ для защиты окружающей среды. Новосибирск, 1990г./, а также на XXIV, XXV и XXVII конференциях молодых ученых ИХХ АН Украины /Киев, 1988, 1989, 1991 гг./.

Публикации. Результаты работы изложены в пяти статьях и тезисах трех докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов, а также списка цитируемой литературы. Содержание диссертации изложено на 130 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 6 таблиц и библиографию из 121 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы посвящен анализу публикаций по исследованию природы продуктов хемосорбции ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов на оксидных контактах, а также по окислительным превращениям поверхностных соединений.

Экспериментальные исследования в настоящей работе выполнены с помощью методов температурно-программированной поверхностной реакции /ТППР/, ИК- и масс-спектроскопии.

Используемые в работе образцы катализатора готовили из синтетического гидратированного диоксида марганца  $MnO_2 \cdot H_2O$  марки "ч.д.а." /ГОСТ 4470248/, рентгенографически идентифицированного как  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$ . Удельная поверхность контакта составляла 46 м<sup>2</sup>/г.

Исследование реакций окисления продуктов хемосорбции органических соединений методом ТПР проводили в проточном микрокаталитическом реакторе с хроматографическим анализом продуктов, десорбирующихся с поверхности катализатора в поток  $\text{He-O}_2$ -смеси при линейном подъеме температуры со скоростью 3 К/мин в интервале 313-563 К.

Помимо хроматографического, в настоящей работе был применен также и вакуумный вариант метода ТПР. В этом случае исследуемые образцы загружали в стеклянную ампулу, помещенную в печь с программированным подъемом температуры и подсоединяли к масс-спектрометру МХ-1310. Ампулу вакуумировали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-7}$  Торр. Подъем температуры образца проводили в интервале 293-633 К со скоростью 3 К/мин. Массовые числа продуктов термодесорбции, а также "осколков", образующихся в результате их взаимодействия с электронным пучком ионизации, регистрировали в интервале 1-250 а.е.м. Энергия электронов составляла около 70 эВ.

Исследования природы продуктов хемосорбции органических соединений с помощью метода ИК-спектроскопии проводили на образце катализатора в виде тонкой пластины, спрессованной из мелкодисперсного порошка диоксида марганца. Катализатор помещали в кварцевую кювету-реактор. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Спектральная ширина щели при  $1000 \text{ см}^{-1}$  составляла  $8 \text{ см}^{-1}$ .

С целью детальной идентификации продуктов хемосорбции исследуемых ароматических углеводородов соответствующие ИК- и ТПР-спектры сопоставляли с таковыми, полученными для хемосорбированных бензальдегида, формальдегида и ацетальдегида.

#### Температурно-программированные поверхностные реакции окисления продуктов хемосорбции ароматических углеводородов

Спектры ТПР окисления продуктов хемосорбции исследуемых алкилбензолов, а также стирола, на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведены на рис.1. Эти спектры получены после адсорбции углеводородов из потоков  $\text{He-O}_2\text{-C}_x\text{H}_y$ -смесей до равновесного насыщения контакта при температуре 313 К с последующей отдувкой обратимо адсорбированных соединений потоком  $\text{He-O}_2$ . Аналогичные спектры получены также после адсорбции углеводородов из потоков  $\text{He-C}_x\text{H}_y$ -смесей.

Как видно из рисунка, кривые выделения  $\text{CO}_2$ , соответствующие этил- и пропилбензолу, состоят из двух пиков. Такая же картина наблюдается и при окислении продуктов хемосорбции стирола. В то же

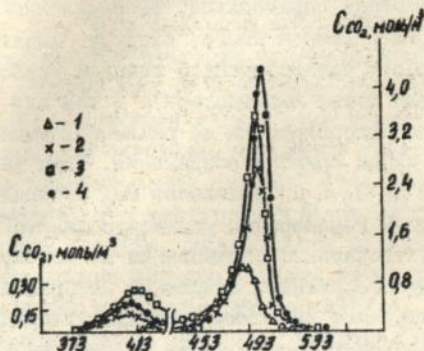


Рис. I. Спектры ТИПР глубокого окисления продуктов хемосорбции толуола /1/, этилбензола /2/, пропилбензола /3/ и стирола /4/ на  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

время, кривая ТИПР глубокого окисления хемосорбированного толуола состоит из одного пика CO<sub>2</sub>, температурный интервал и температура максимума /T<sub>м</sub>/ которого незначительно отличаются от таковых, соответствующих спектрам окисления продуктов хемосорбции стирола, этил- и пропилбензола.

Характер представленных на рис. I кривых ТИПР позволяет предположить, что, в отличие от толуола, хемосорбция стирола, этил- и пропилбензола на данном контакте приводит к образованию двух типов поверхностных соединений /ПС/.

Для обоснования этого предположения проводили опыты по исследованию динамики адсорбции при температуре, находящейся в интервале первых пиков /кривые 2-4/, изображенных на рис. I. Необходимость проведения такого эксперимента продиктована следующими соображениями. Если присутствие двух пиков CO<sub>2</sub> в спектрах ТИПР глубокого окисления продуктов хемосорбции ароматических веществ, содержащих два или три атома углерода в боковой цепи, вызвано только лишь различиями в энергиях их связи с поверхностью контакта, то обработка катализатора потоком He-O<sub>2</sub>-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> в указанном температурном интервале будет сопровождаться выделением углекислого газа, образующегося за счет окисления хемосорбированных соединений на более активных центрах. При этом, на менее активных центрах реакция глубокого окисления не будет иметь места, и эти центры, в конечном итоге, будут заполнены поверхностными соединениями, не способными при данной температуре превращаться в продукты глубокого окисления. Если предположение об образовании на разных цент-

рах одинаковых продуктов хемосорбции справедливо, то выделение  $\text{CO}_2$  не должно прекратиться, и, в конечном итоге, следует ожидать установления стационарной скорости каталитической реакции глубокого окисления. Такая же картина может наблюдаться и в том случае, если молекулы углеводорода адсорбируются на различных типах центров, образуя различные по своей природе соединения. Если же при обработке контакта потоком  $\text{He-O}_2\text{-C}_2\text{H}_5$  выделение  $\text{CO}_2$  прекратится одновременно с прекращением хемосорбции углеводорода, то это будет однозначно свидетельствовать об образовании из молекул данного вещества двух различных соединений, окислению которых в соответствующем спектре ТПР отвечают два пика диоксида углерода.

Упомянутые опыты по исследованию формирования активности катализатора проводили на примере пропилбензола при температуре 393 К. И в этом случае наблюдали выделение  $\text{CO}_2$ , которое прекращалось одновременно с прекращением процесса хемосорбции алкилбензола. Таким образом, наличие двух пиков диоксида углерода в спектре ТПР глубокого окисления хемосорбированного пропилбензола действительно указывает на образование двух типов поверхностных соединений при хемосорбции названного углеводорода на диоксиде марганца  $\beta\text{-MnO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Не вызывает сомнений, что этот вывод в равной степени относится также к этилбензолу и стиролу.

Наличие только одного - высокотемпературного - пика в спектре ТПР глубокого окисления хемосорбированного толуола свидетельствует о том, что низкотемпературные пики в представленных на рис. I спектрах соответствуют окислению поверхностных соединений, образованных фрагментами боковых цепей этилбензола, пропилбензола или стирола. Поэтому следует полагать, что хемосорбция указанных  $\text{C}_2\text{-C}_3$ -производных бензола на гидратированном диоксиде марганца сопровождается разрывом связей между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами углерода боковых цепей.

Таким образом, высокотемпературные пики в спектрах ТПР /рис. I, кривые 2-4/ отвечают окислению поверхностных соединений, образованных из бензольного ядра и связанного с ним алифатического фрагмента заместителя, включающего  $\alpha$ -атом углерода.

Достаточно убедительным доводом в пользу предложенной трактовки природы соответствующих форм хемосорбции являются значения кинетических параметров поверхностных реакций, представленные в таблице I. Эти параметры рассчитаны с помощью метода линеаризации кривых ТПР в аррениусовских координатах при учете первого поряд-

ка реакций по адсорбированным соединениям.

Если полагать, что высокотемпературные пики рассматриваемых спектров ТПР отвечают окислению поверхностных соединений, в состав которых входит бензольное кольцо, то соответствующие значения энергии активации должны существенно превышать значения  $E$ , характерные для окисления продуктов хемосорбции, образованных фрагментами боковых цепей стирола, этил- или пропилбензола. Принимая во внимание, что величины предэкспоненциальных множителей, в значительной степени, определяются величинами энтропийного фактора, также вполне логично ожидать более высокое значение  $h$  в случае окисления поверхностных соединений, имеющих в своем составе бензольное кольцо, поскольку энтропия активации глубокого окисления таких соединений, вероятно, должна превышать  $\Delta S$ , соответствующее окислению ПС, образующихся из алифатических фрагментов. Как видно из таблицы I, величины  $E_2$  и  $h_2$  значительно превышают соответствующие значения  $E_1$  и  $h_1$ .

Таблица I

Кинетические параметры глубокого окисления поверхностных соединений на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Исходное вещество	Кинетические параметры глубокого окисления поверхностных соединений			
	Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, $\text{с}^{-1}$	
	$E_1$	$E_2$	$h_1$	$h_2$
Толуол	-	$137 \pm 14$	-	$1,4 \cdot 10^{12}$
Этилбензол	$86 \pm 9$	$165 \pm 17$	$3,7 \cdot 10^8$	$8,7 \cdot 10^{14}$
Пропилбензол	$65 \pm 7$	$166 \pm 17$	$4,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{14}$
Стирол	$76 \pm 8$	$180 \pm 18$	$2,5 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^{16}$

В дополнение к исследованию процессов ТПР окисления продуктов хемосорбции ароматических углеводородов на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в настоящей работе изучены также продукты термодесорбции соответствующих ПС в вакууме. При этом анализ проводили методом масс-спектро스코пии:

На рис.2 приведены масс-спектроскопические данные продуктов термопрограммированной десорбции адсорбированного на поверхности данного катализатора пропиленбензола. В области температур 303-373 К происходит выделение незначительного количества пропиленбензола, адсорбированного в обратимой форме, что следует из на-

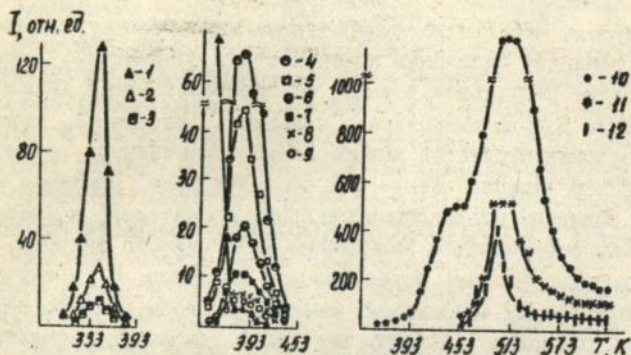


Рис.2. Интенсивности линий масс-спектров продуктов термопрограммированной десорбции и окислительной деструкции адсорбированного на  $\beta$ - $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  пропиленбензола:  
 1 - 91, 2 - 120, 3 - 92, 4 - 118, 5 - 117, 6 - 103, 7 - 78, 8 - 77, 9 - 115, 10 - 44, 11 - 18, 12 - 28 а.е.м.

личия в спектре линий ионов 91, 92 и 120 а.е.м. В интервале 343-433 К обнаруживаются линии ионов, массовые числа и порядок уменьшения интенсивности которых однозначно свидетельствуют о десорбции с поверхности  $\beta$ - $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изопронилбензола.

В области температур 353-633 К имеет место интенсивное образование ионов с массой 44 а.е.м. Сопоставление характера данной линии со спектром ПИП глубокого окисления хемосорбированного пропиленбензола /рис.1, кривая 3/ свидетельствует, что линия ионов с массой 44 а.е.м. относится к диоксиду углерода. Образование  $\text{CO}_2$  в данном случае происходит вследствие окисления продуктов хемосорбции углеводорода кислородом поверхности катализатора. Присутствие в спектре линий, соответствующих 28 а.е.м., в температурном интервале десорбции  $\text{CO}_2$ , вызвано образованием монооксида углерода при взаимодействии  $\text{CO}_2$  с электронным пучком ионизации. Линия ионов 18 а.е.м., которая наблюдается при температурах выше 473 К, соответствует воде, образующейся в результате окислительной деструкции поверхностных соединений.

Примечателен тот факт, что появление диоксида углерода совпадает с началом выделения изопронилбензола. Кроме того, интенсивность линий ионов углекислого газа значительно выше по сравне-

нию с интенсивностью линий ионов, характерных для масс-спектра изопропенилбензола. Это дает основание рассматривать продукт разрыва С-Н-связи при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода боковой цепи пропилбензола как промежуточное соединение при образовании и окислении поверхностных структур, в то время как изомеризация данного продукта является побочным процессом.

Следует отметить, что так же как и для пропилбензола, в масс-спектрах продуктов термодесорбции хемосорбированных толуола, этилбензола и стирола наиболее интенсивными являются линии ионов с массой 44 а.е.м., относящиеся к диоксиду углерода. При этом, характер выделения  $\text{CO}_2$  /количество пиков/ аналогичен наблюдаемому для процессов ТППР окисления соответствующих ПС в гелий-кислородной смеси. Некоторое смещение пиков  $\text{CO}_2$  в область более высоких температур по сравнению со спектрами ТППР, полученными при осуществлении процесса в кислородсодержащей атмосфере, выглядит вполне закономерным, поскольку окислительная деструкция ПС в вакууме протекает с участием менее активных форм кислорода.

Таким образом, анализ спектров температурно-программированных поверхностных реакций глубокого окисления продуктов хемосорбции исследуемых ароматических углеводородов на диоксиде марганца / $\beta$ - $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / дает основание утверждать, что в процессе хемосорбции стирола, этил- и пропилбензола на данном контакте происходит разрыв С-С (С=C) -связей между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами углерода боковых цепей с образованием двух различных типов ПС, отличающихся по своей относительной реакционной способности. Хемосорбция названных веществ, а также толуола, не приводит к деструкции ароматического кольца. Кроме того, масс-спектроскопический анализ продуктов термодесорбции в вакууме позволяет сделать вывод о том, что исследуемые соединения в условиях предкатализа образуют на поверхности контакта прочносвязанные структуры, которые не десорбируются без разрушения, а превращаются в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  за счет взаимодействия с кислородом катализатора. Присутствие в этих продуктах изопропенилбензола дает основание считать, что хемосорбция пропилбензола протекает через стадию разрыва С-Н-связи при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода боковой цепи.

#### Идентификация поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии

На рис.3 представлены ИК-спектры продуктов хемосорбции исследуемых ароматических углеводородов на  $\beta$ - $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Как видно из рисунка, в спектре, соответствующем хемосорбированному толуо-

лу, наблюдаются полосы поглощения с максимумом при следующих значениях волновых чисел: 1190, 1410, 1545, 1605  $\text{см}^{-1}$ . Имеется также плечо около 1450  $\text{см}^{-1}$  /полоса при 1330  $\text{см}^{-1}$  соответствует фону катализатора/. Согласно многочисленным литературным данным, полосы поглощения при 1605 и 1450  $\text{см}^{-1}$  являются типичными для скелетных колебаний бензольного кольца. Кроме того, присутствие слабой полосы в области 1190  $\text{см}^{-1}$  также является подтверждением сохранения ароматической структуры. Полосы поглощения при 1410 и 1545  $\text{см}^{-1}$  относятся к симметричным /  $\nu^s_{\text{COO}}$  / и асимметричным /  $\nu^{as}_{\text{COO}}$  / валентным колебаниям карбоксилатных групп. В таком случае следует полагать, что хемосорбция толуола на поверхности гидратированного диоксида марганца приводит к образованию бензоатной структуры. Необходимо подчеркнуть, что правомочность этого вывода подтверждается однотипностью ИК-спектров хемосорбированного толуола и бензальдегида /рис.4, кривая 1/ на поверхности данного контакта. Кроме того, спектры ИКР глубокого окисления продуктов хемосорбции толуола /рис.1, кривая 1/ и бензальдегида /рис.5, кривая 2/ также близки по своим параметрам.



Рис.3. ИК-спектры продуктов хемосорбции толуола /1/, этилбензола /2/, пропилбензола /3/ и стирола /4/ на  $\beta\text{-MnO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Рис.4. ИК-спектры продуктов хемосорбции бензальдегида /1/, формальдегида /2/ и ацетальдегида /3/ на  $\beta\text{-MnO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$   
3' - ИК-спектр продуктов хемосорбции ацетальдегида после прогрева в потоке  $\text{He-O}_2$  при температуре 413 К  
/X - поглощение/

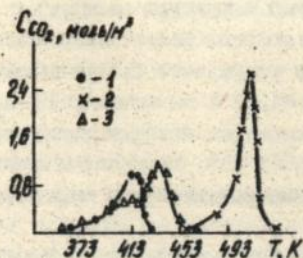


Рис.5. Спектры ТПР глубокого окисления продуктов хемосорбции формальдегида /1/, бензальдегида /2/ и ацетальдегида /3/ на  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

При рассмотрении ИК-спектров продуктов хемосорбции этил-, пропиленбензола и стирола /рис.3, кривые 2-4/ также обнаруживаются полосы, которые следует отнести к  $\nu^s_{COO}$  и  $\nu^{as}_{COO}$  бензоатных структур. В этих спектрах присутствуют полосы в области 1190 и плечо при 1450 см<sup>-1</sup>, характерные для ароматического кольца. Однако, в отличие от хемосорбированного толуола, в ИК-спектрах продуктов хемосорбции производных бензола, содержащих два или три атома углерода в боковой цепи, имеются также пологое плечо около 1360 и полоса в области 1580 /1600 - для хемосорбированного стирола/ см<sup>-1</sup>. Принимая во внимание образование двух типов ПС при хемосорбции этилбензола, пропиленбензола и стирола на данном катализаторе, следует полагать, что вышеупомянутые полосы относятся к продуктам, образованным фрагментами боковых цепей названных веществ. Сопоставление ИК-спектров 2-4 /рис.3/ с ИК-спектром хемосорбированного на  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O формальдегида /рис.4, кривая 2/ показывает, что полосы около 1360 и 1580 /1600/ см<sup>-1</sup> относятся к  $\nu^s_{COO}$  и  $\nu^{as}_{COO}$  формиата. Температурный интервал и температура максимума выделения CO<sub>2</sub> в спектре ТПР окисления продуктов хемосорбции формальдегида /рис.5, кривая 1/ практически совпадают с аналогичными параметрами первых пиков спектров ТПР, соответствующих окислению хемосорбированных этилбензола, пропиленбензола и стирола /рис.1/. Таким образом, приведенные аргументы свидетельствуют, что фрагменты боковых цепей исследуемых C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-производных бензола превращаются на поверхности контакта в формиатные соединения.

При анализе ИК-спектров продуктов хемосорбции стирола, этил- и пропиленбензола обращает на себя внимание отсутствие типичной для ароматического кольца полосы с максимумом около 1605 см<sup>-1</sup>,

которая наблюдается в спектре хемосорбированного толуола. Это вызвано тем, что полоса  $\nu_{\text{COO}}^{as}$  формиатной структуры маскирует максимум упомянутой полосы бензольного кольца. После исчезновения формиатов с поверхности контакта, в результате прогрева соответствующих образцов при температуре 413 К в токе смеси  $\text{He-O}_2$ , полоса при  $1605 \text{ см}^{-1}$  проявляется в ИК-спектрах поверхностных соединений. Этот факт не оставляет сомнений в том, что стирол, этил- и пропилбензол взаимодействуют с поверхностью диоксида марганца с образованием бензоата и формиата.

При рассмотрении начальных этапов превращений исследуемых С-производных бензола на данном контакте, приводящих в конечном итоге к образованию карбоксилатных соединений, следует учитывать установленную в настоящей работе антибатную зависимость хемосорбционной способности ароматических углеводородов от их потенциалов ионизации /рис.6/:

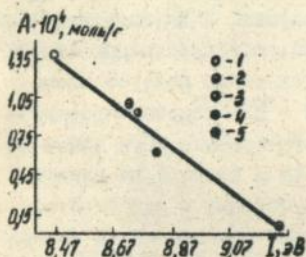


Рис.6. Зависимость хемосорбционной способности ароматических углеводородов на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 313 К от их потенциалов ионизации  
 1 -  $\text{PhCH=CH}_2$ , 2 -  $\text{PhC}_2\text{H}_7$ ,  
 3 -  $\text{PhC}_2\text{H}_6$ , 4 -  $\text{PhCH}_3$ , 5 -  $\text{PhH}$

Представленная на рис.6 корреляция свидетельствует, по нашему мнению, об электронодонорном механизме активации молекул адсорбата на катионах марганца поверхности катализатора и вызвана энергетической неоднородностью активных центров хемосорбции. Чем выше электронодонорная способность реагирующей молекулы /т.е., ниже значение потенциала ионизации/, тем большее число металлюнов поверхности может выполнять функцию акцептора электронов и, тем самым, играть роль активных центров. Поэтому в ряду исследуемых ароматических углеводородов наибольшей хемосорбционной способностью обладает стирол, а наименьшей - толуол. В свете изложенного интересно отметить, что способность бензола к хемосорбции на данном катализаторе и вовсе пренебрежимо мала, что вполне согласуется со значением соответствующего потенциала ионизации /рис.6/

Активированные в результате переноса электронной плотности

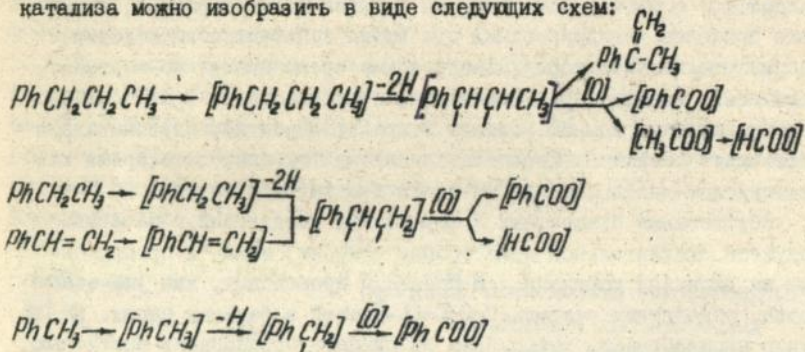
на поверхность катализатора молекулы ароматических углеводородов подвергаются окислительным превращениям по боковой цепи с образованием в конечном итоге вышеупомянутых карбоксилатных соединений.

Представленные в настоящей работе масс-спектроскопические данные дают основание полагать, что химические превращения активированных молекул пропилбензола начинаются с диссоциации связи С-Н при  $\alpha$  - и  $\beta$  -атомах углерода боковой цепи /вероятно, вследствие процесса дегидрирования при взаимодействии с кислородом поверхности катализатора/. Аналогичные превращения, по-видимому, имеют место также и при хемосорбции этилбензола на  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. В случае активированных молекул стирола, вероятно, первоначально имеет место разрыв  $\pi$ -связи в винильной группе, в то время как для толуола - диссоциация С-Н-связи в метильной группе.

Образование бензоатных и формиатных соединений в качестве продуктов окислительной хемосорбции стирола, этил- и пропилбензола на диоксиде марганца  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O происходит, как уже отмечалось, вследствие разрыва С-С (С=C) -связей в боковых цепях. В случае пропилбензола можно было бы ожидать образования ацетатных соединений за счет окисления фрагментов боковой цепи. И в этом смысле, следует отметить, что полосы поглощения, отнесенные нами к  $\nu^s_{COO}$  и  $\nu^{as}_{COO}$  бензоата, могли бы одновременно соответствовать и ацетату. Однако, данные по ИК-спектроскопии продуктов хемосорбции ацетальдегида на  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, а также характер кривой температурно-программированного окисления соответствующих поверхностных соединений, не дают оснований для таких предположений. Рассмотрение кривых 3-3' /рис.4/ и 3 /рис.5/ свидетельствует, что ацетальдегид хемосорбируется на диоксиде марганца с образованием формиата и ацетата. При этом полосы поглощения около 1440 и 1560 см<sup>-1</sup> относятся к  $\nu^s_{COO}$  и  $\nu^{as}_{COO}$  ацетатной структуры, а полосы при 1370 и 1600 см<sup>-1</sup> - к формиату. С другой стороны, в соответствующем спектре ТПР окисление ацетата отражает более высокотемпературный пик CO<sub>2</sub>. Сопоставление температурного интервала и величины T<sub>M</sub> этого пика с таковыми для второго пика кривой ТПР окисления хемосорбированного пропилбензола /рис.1, кривая 3/ со всей очевидностью свидетельствует, что ацетатные структуры, как возможные продукты хемосорбции указанного алкилбензола, не обнаружены на поверхности катализатора. В то же вре-

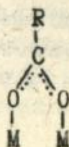
мя, факт наличия ацетатов и формиатов в качестве продуктов хемосорбции ацетальдегида на  $\beta$ - $MnO_2 \cdot nH_2O$  указывает на возможность превращения ацетатных соединений в формиатные. Поэтому вполне логично рассматривать образование формиатов из фрагментов боковой цепи пропилбензола через ацетатные структуры.

Описанные выше превращения исследуемых ароматических углеводородов на гидратированном диоксиде марганца в условиях предкатализа можно изобразить в виде следующих схем:



В соответствии с литературными данными, положения полос поглощения валентных колебаний  $\nu^{COO}$  и  $\nu^{asCOO}$  карбоксилатных ионов позволяют установить их строение. При этом разность волновых чисел  $\Delta$ , соответствующих максимумам полос поглощения  $\nu^{asCOO}$  и  $\nu^{COO}$ , подчиняется следующему эмпирическому правилу:  $\Delta$  /монодентатного иона/ >  $\Delta$  /свободного иона/ >  $\Delta$  /бидентатного иона/

Учитывая литературные значения  $\Delta$  для свободного формиатного /250  $cm^{-1}$ /, бензоатного /157  $cm^{-1}$ / и ацетатного /164  $cm^{-1}$ / ионов, а также данные, приведенные в таблице 2, следует полагать, что карбоксилаты, соответствующие продуктам хемосорбции исследуемых органических соединений, образуют на поверхности катализатора бидентатные структуры. Кроме того, можно предположить, что карбоксилатные ионы координируются с двумя катионами металла поверхности с образованием так называемых мостиковых соединений:



где R - H, Ph или  $CH_3$

Последнее допущение, согласно литературным данным, вытекает из незначительного отличия соответствующих величин  $\Delta$  от таковых для свободных карбоксилатных ионов.

Таблица 2

Значения разности волновых чисел  $\Delta$  / полос поглощения асимметричных  $\nu_{COO}^{as}$  и симметричных  $\nu_{COO}^s$  валентных колебаний карбоксилатных групп в ИК-спектрах продуктов хемосорбции органических соединений на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

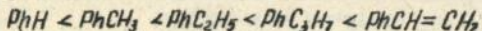
Вещество	Продукты хемосорбции	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>
Формальдегид	Формиат	230
Ацетальдегид	Формиат	230
	Ацетат	140
Бензальдегид	Бензоат	140
Толуол	Бензоат	135
Этилбензол	Бензоат	135
	Формиат	220
Пропилбензол	Бензоат	135
	Формиат	220
Стирол	Бензоат	135
	Формиат	240

Таким образом, в результате исследований, проведенных с помощью методов ИК и ТПР установлено, что взаимодействие сти-рола, этил- и пропилбензола с поверхностью диоксида марганца  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в условиях предкатализа приводит к образованию двух типов карбоксилатных соединений - бензоатов и формиатов. Наличие формиатов на поверхности контакта обусловлено окислением фрагментов боковых цепей названных  $\text{C}_2\text{-C}_3$ -производных бензола. Окислительная хемосорбция толуола на  $\beta\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию только бензоатов. Полученные экспериментальные данные позволяют также обосновать схему начальных этапов окислительных превращений исследуемых ароматических углеводородов на данном контакте в условиях предкатализа.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлена принципиальная возможность использования адсорбционно-каталитического метода для очистки газов от ряда алкилпроизводных бензола /толуола, этил- и пропилбензола/, а также ацетальдегида, на оксидномарганцевом катализаторе.

2. Показано, что бензол, толуол; этилбензол, пропилбензол и стирол по увеличению своей хемосорбционной способности на  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$  располагаются в следующем ряду:



Хемосорбционная способность рассматриваемых ароматических углеводородов находится в антибатной зависимости от их потенциалов ионизации.

3. Впервые показано, что при хемосорбции стирола, этил- и пропилбензола в условиях предкатализа на  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$  происходит образование двух типов поверхностных карбоксилатных соединений - бензоатов и формиатов. Наличие формиатов на поверхности контакта обусловлено окислением фрагментов боковых цепей названных ароматических углеводородов. Окислительная хемосорбция толуола на данном катализаторе приводит к образованию только бензоата. Кислород газовой фазы не влияет на природу образующихся поверхностных соединений при хемосорбции исследованных производных бензола на  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$ .

4. Впервые показано, что первичным этапом химических превращений активированных молекул пропилбензола на поверхности  $\beta$ - $MnO_2 \cdot H_2O$  является разрыв C-H-связи при  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода боковой цепи.

5. Превращения продуктов хемосорбции толуола, этилбензола, пропилбензола и стирола на поверхности гидратированного диоксида марганца при повышенных температурах как в кислородсодержащей атмосфере, так и в условиях вакуума, приводят к образованию только продуктов глубокого окисления -  $CO_2$  и  $H_2O$ .

6. Предложена схема начальных этапов окислительных превращений исследованных производных бензола на поверхности гидратированного диоксида марганца в условиях предкатализа.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Капран А.Ю., Марусяк С.А., Вольфсон В.Я. Исследование реакции глубокого окисления продуктов хемосорбции стирола на диоксиде марганца // Деп. в ВИНТИ 25.09.89, № 6004-В89.

2. Вольфсон В.Я., Марусяк С.А., Капран А.Д. Исследование глубокого окисления продуктов хемосорбции ароматических углеводородов на гидратированном диоксиде марганца методом температурно-программированной поверхностной реакции // IУ конференция по окислительному гетерогенному катализу. Тезисы докладов.-Ваку.- 1988.- С.55-56.
3. Вольфсон В.Я., Марусяк С.А., Судак А.Ф., Капран А.Д. Разработка и исследование закономерностей процесса сорбционно-каталитической очистки воздуха от стирола и фенола // Каталитическая очистка газов. Материалы У Всесоюзной конференции.- Тбилиси. Мецниереба.- 1989.- С.59-62.
4. Капран А.Д., Марусяк С.А., Вольфсон В.Я. Хемосорбция ароматических углеводородов и глубокое окисление поверхностных соединений на гидратированном диоксиде марганца // Укр.хим.журн.- 1991.- Т.57, №1.- С.32-36.
5. Volfson V.Ya., Marusyak S.A., Kapran A.Yu. Chemisorption of aromatic hydrocarbons and complete oxidation of surface compounds on manganese dioxide// VIII Soviet-French Seminar. Catalysis for Environmental Protection; Physico-Chemical Methods for Investigation of Catalysts and Catalytic Processes. Proceedings.- Novosibirsk.- 1990.- P.180-182.
6. Капран А.Д., Марусяк С.А., Вольфсон В.Я., Алексанкин М.М. Исследование окислительной термодеструкции адсорбированных органических соединений на гидратированном диоксиде марганца методом масс-спектрологии // Докл.АН Украины.- 1991.- №9.- С.152-155.
7. Вольфсон В.Я., Марусяк С.А., Капран А.Д. Исследование процессов взаимодействия ароматических веществ с поверхностью оксидомарганцевого катализатора // Теор. и эксперим.химия.- 1991.- Т.27, №5.- С.541-547.
8. Капран А.Д., Марусяк С.А., Кузнецов В.А., Вольфсон В.Я. Природа продуктов хемосорбции некоторых органических соединений на гидратированном диоксиде марганца // Докл.АН Украины.- 1991.- №12.- С.81-85.

Ав 25.585

Подп. к печ. 22.4.92      Формат 60×24 $\frac{1}{2}$  Бумага Тшн 1/2.  
Печ. офс. Усл. печ. л. 0,93      Уч.-изд. л. 0,66      Тираж 100.  
Зак. 2-2759 . Бесплатно.

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Репина, 4.