

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Химии и химической технологии
(полное название кафедры)

Утверждаю

Зав. кафедрой _____

А.И.Апарнев
(подпись, инициалы, фамилия)

«__» _____ 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Карасёв Илья Евгеньевич

(фамилия, имя, отчество студента – автора работы)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ НАРУШЕННОГО

(тема работы)

ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЖИДКОФАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПИРТОВ

Механико-технологический факультет

(полное название факультета)

Направление подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
(код и наименование направления подготовки бакалавра)

технологии, нефтехимии и биотехнологии

**Руководитель
от НГТУ**
Александрова Татьяна
Павловна

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н., доцент
(ученая степень, ученое звание)

(подпись, дата)

**Руководитель
от организации**
Глазнева Татьяна
Сергеевна

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н.
(ученая степень, ученое звание)

(подпись, дата)

**Автор выпускной
квалификационной работы**
Карасёв Илья
Евгеньевич

(фамилия, имя, отчество)

МТФ, КХ-701
(факультет, группа)

(подпись, дата)

Новосибирск 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Химии и химической технологии
(полное название кафедры)

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой Апарнев Александр Иванович
(фамилия, имя, отчество)

13.03.2021
(подпись, дата)

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ БАКАЛАВРА**

студенту Карасёву Илье Евгеньевичу
(фамилия, имя, отчество)

Направление подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки бакалавра)

Механико-технологический факультет
(полное название факультета)

Тема Применение метода ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного
внутреннего отражения для исследования жидкофазных каталитических
превращений спиртов
(полное название темы выпускной квалификационной работы бакалавра)

Цель работы Исследовать жидкофазные каталитические превращения спиртов
методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего
отражения

Структурные части работы Работа будет состоять из трех основных разделов:
литературный обзор, экспериментальная часть, анализ полученных результатов.
Во введении обосновать актуальность работы, поставить цель и задачи работы.
В первом разделе рассмотреть суть метода ИК-спектроскопии нарушенного
полного внутреннего отражения (НПВО), превращение спиртов, катализаторы для

превращения спиртов.

Во втором разделе привести описание экспериментальной установки и методик получения экспериментальных данных.

В третьем разделе привести результаты исследования кислотных свойств цеолита HZSM-5, а также результаты исследования цеолита и спиртов методом ИКС НПВО.

В заключении сделать выводы о проделанной работе.

Задание согласовано и принято к исполнению.

Руководитель

от НГТУ

*Александрова Татьяна
Павловна*

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н., доцент

(ученая степень, ученое звание)

13.03.2021

(подпись, дата)

Руководитель

от организации

*Глазнева Татьяна
Сергеевна*

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н.

(ученая степень, ученое звание)

13.03.2021

(подпись, дата)

Студент

*Карасёв Илья
Евгеньевич*

(фамилия, имя, отчество)

МТФ, КХ-701

(факультет, группа)

13.03.2021

(подпись, дата)

Тема утверждена приказом по НГТУ № 1073/2 от « 12 » марта 2021г.

ВКР сдана в ГЭК № 47.1 , тема сверена с данными приказа

(подпись секретаря государственной экзаменационной комиссии по защите ВКР, дата)

Логинов Антон Викторович

(фамилия, имя, отчество секретаря государственной
экзаменационной комиссии по защите ВКР)

АННОТАЦИЯ

Объектом исследования являются простые спирты, которые при нагревании образуют предельные углеводороды и воду.

Цель работы – исследование превращения спиртов методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. В работе приводятся спектры исследуемых спиртов, а также спектры катализатора, используемого в качестве протонов водорода. Также в работе представлена методика выполнения исследования, которая на данном приборе делалась впервые. Данные полученные в ходе анализов, сравнивались с известными теоретическими данными.

Ключевые слова: ИК-спектр, изопропанол, изобутанол, НПВО, катализатор, HZSM-5, цеолит, жидкофазное превращение, адсорбция, кристалл, колебания, дегидратация, температура, олигомеризация, вода.

Выпускная квалификационная работа состоит из трех разделов объёмом 40 страницы, содержит 19 рисунков, 1 таблицу и список библиографических ссылок из 17 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения	8
1.2. Превращение спиртов в присутствии кислотных катализаторов.....	14
1.3. Катализаторы для превращения спиртов: цеолиты типа ZSM-5, их строение и основные свойства.....	17
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
2.1. Определение концентрации и силы кислотных центров цеолита HZSM-5 методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного СО.....	23
2.2. Устройство ИК-спектрометра Bruker Alpha-II.....	23
2.3. Методика проведения ИКС-НПВО экспериментов	25
2.4. Материальные затраты.....	26
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	27
3.1. Исследование кислотных свойств цеолита HZSM-5 методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного СО.....	27
3.2. Исследование цеолита HZSM-5 методом ИК-НПВО-спектроскопии	30
3.3. Исследование превращения спиртов на цеолите HZSM-5 методом ИК-НПВО-спектроскопии.....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	38
СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК.....	39

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время главным источником углеводородов является нефть, но к сожалению мировые запасы распределены неравномерно. Также их не столько много, как ресурсов твердого и газообразного органического сырья, а также биоресурсов. На сегодняшний день всё больше становится актуальным поиск новых способов получения углеводородов из альтернативных источников. Этими источниками могут служить уголь, торф, сланцы, метан, спирты и биовозобновляемое сырье.

На сегодняшний день производство спиртов на мировом рынке превышает 120 млн. тонн в год, поэтому всё внимание уделяется способам получения углеводородов из алифатических спиртов. Как известно эти источники не содержат ядовитых или канцерогенных составляющих, что полностью соответствует экологическим требованиям. Ведь в нашем мире проблемы с экологией ухудшаются с каждым днем. Очень перспективными разработками являются процессы совмещенного синтеза углеводородов из низкомолекулярных спиртов различной структуры и некачественных углеводородов, таких как, газовые фракции C_3-C_4 на цеолитных катализаторах типа ZSM-5, которые имеют протоны водорода необходимые для реакции.

В связи с вышесказанным, выявление закономерностей конверсии низших спиртов на цеолитных катализаторах является актуальной задачей современной химической промышленности.

В настоящий момент ИК-спектроскопия является одним из ведущих физико-химических методов исследования, позволяющим решать ряд задач, связанных с синтезом и эксплуатацией твердых катализаторов, применяемых в различных химико-технологических процессах. ИК-спектроскопия в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) не требует сложной процедуры пробоподготовки и хорошо дополняет ИК-Фурье спектроскопию в анализах, проводимых в режиме реального времени, а также при мониторинге химических реакций. Малая глубина проникновения инфракрасного излучения в

реакционный раствор, находящийся в контакте с датчиком НПВО, позволяет регистрировать высококачественные спектры.

Цель: Исследование жидкофазного каталитического превращения спиртов методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Задачи:

1. Исследовать кислотные свойства цеолита HZSM-5 стандартным методом ИКС адсорбированного СО.
2. Провести исследование цеолита HZSM-5 методом ИКС НПВО.
3. Разработать методику исследования каталитического превращения спиртов на приборе Bruker Alpha II.
4. Исследовать превращение спиртов на цеолите HZSM-5 методом ИКС НПВО.
5. Проанализировать полученные результаты, и сделать выводы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)

Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения — метод анализа, позволяющий получить информацию о структуре и составе образца. НПВО — один из самых распространенных методов анализа образцов при проведении спектроскопии в инфракрасной области с преобразованием Фурье (ИКФС). Причина востребованности метода НПВО в том, что он позволяет анализировать твердые и жидкие образцы в чистом виде, упрощая исследование практически всех веществ.

В отличие от измерения пропускания — другого широко используемого метода анализа — длина оптического пути не зависит от толщины образца. Спектроскопия НПВО основана на внутреннем отражении, и длина оптического пути в образце зависит от глубины проникновения инфракрасного излучения. Неважно, имеет ли твердый образец толщину 100 микрон или 100 миллиметров, — зарегистрированный инфракрасный спектр будет в целом таким же. Если с поверхностью нарушенного полного внутреннего отражения контактирует жидкость или суспензия, то будет зарегистрирован инфракрасный спектр жидкой части. Именно эта особенность делает спектроскопию нарушенного полного внутреннего отражения столь удобным средством для наблюдения химических реакций [1].

В методе НПВО, чтобы получить спектр не нужно делать предобработку образца. Поэтому метод нарушенного полного внутреннего отражения в настоящее время широко используется для анализов жидких и твердых материалов. Самая первая область применения НПВО это получение спектров инфракрасного излучения полимерных структур. Около 25 лет назад изобретен метод DiComp, который применяется во многих областях, в том числе за наблюдением химических реакций. В этом методе используется датчик НПВО в совокупности с алмазным кристаллом.

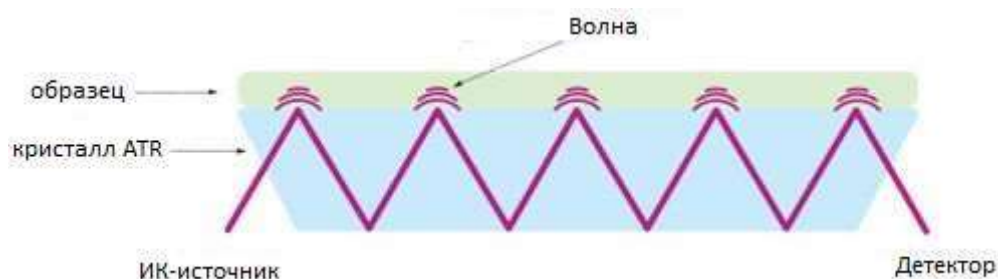


Рисунок 1 – Волновое колебание при методе НПВО [2]

В этом методе луч падая на датчик НПВО, преобразуется в источник ИК-излучения. Также стоит отметить, что этот датчик является оптическим материалом. Приведем несколько основных характеристик датчика НПВО (рис. 1):

1. Он оптически прозрачен на частоте падающего излучения, то есть практических или совсем не поглощает излучение.
2. Показатель преломления датчика НПВО выше, чем у окружающей среды, это все зависит от материала, из которого сделан этот датчик. Поэтому датчик действует как волновод, который внутренне отражает световое излучений [2].

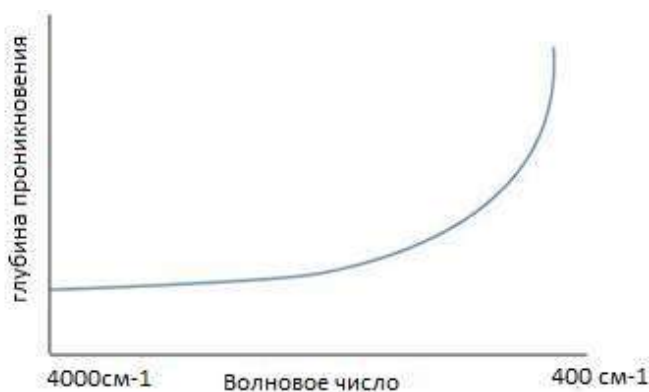


Рисунок 2 – Спектр при анализе вещества [2]

Количество узлов оптического пути, то есть отражений, можно контролировать способом изготовления и подбором материала, из которого будет сделан датчик. Произведением глубины проникновения на внутреннее отражение, является действительная длина оптического пути датчика НПВО. Экспериментально было доказано, что эта волна является быстро затухающей,

при увеличении расстояния до поверхности датчика (рис 2). Из этого следует, что излучение действует только на вещество, которое находится в непосредственном контакте с датчиком.

Материал и способ изготовления датчика подбирают таким образом, чтобы количество отражений или узлов можно было контролировать и довести эффективную длину оптического пути до величины, подходящей для анализа оптически плотных образцов. Интенсивность спектра ИКФС полностью зависит от количества отражений, глубины проникновения затухающей волны в образец, количества молекул изучаемого вещества в образце и их поглощающей способности. Глубина проникания, в свою очередь зависит от действительной длины волны излучения, следовательно, когда образец облучается модулированным излучением пики, полученные в спектре будут схожи с пиками в спектре пропускания(поглощения), зато интенсивности полос будет отличаться [3].



Рисунок 3 – Bruker ALPHA II с модулем Platinum ATR [4]

Пример современного ИК-спектрометра, работающего в режиме НПВО, приведен на рис. 3. ИК-Фурье спектрометр ALPHA II от компании Bruker — это улучшенная версия успешного спектрометра ALPHA I. Данная версия оборудована техническими новшествами, такими как улучшенная стабилизация детектора и источника. По сравнению с прошлой моделью, ALPHA II имеет более высокую чувствительность, прочность. Новая модель имеет

непревзойдённое качество, прочный корпус, компактный размер, комфортное управление и включает в себя все необходимые характеристики для достижения эффективного анализа [4].

Прибор отлично подходит для сложных задач по контролю за качеством различного сырья и готовой продукции. Спектрометр легко справляется с распознаванием неизвестных составов и часто применяется в криминалистических исследованиях при поиске дефектов. Возможности спектрометра ALPHA II нашли своё применение во многих областях промышленности, таких как:

- контроль качества продуктов питания
- идентификация неизвестных веществ
- нефтехимическая промышленность
- парфюмерная промышленность
- химическая промышленность
- угольная промышленность
- пожарно-техническая экспертиза
- производство электроники
- производство полимеров
- экологический контроль
- электроэнергетика
- криминалистика
- газовый анализ
- фармацевтика
- строительство

В отличие от метода пропускания, в котором свет должен пройти образец насквозь, толщина образца для ИКФС НПВО не имеет значения. Неважно, имеет ли твердый образец толщину 10 мкм или 10 сантиметров, — в любом случае можно получить полезный для анализа инфракрасный спектр. Поэтому НПВО идеально подходит для изучения разнообразных химических реакций — ведь для получения спектров не требуется ни подготовка, ни разбавление образцов.

Кроме того, существуют датчики НПВО, не подверженные царапинам и способные выдержать агрессивные условия многих химических реакций [5].

В отличие от НПВО, в ИК-спектроскопии пропускания для получения полезного спектра обычно нужна подготовка образца. Чтобы получить спектр пропускания жидкости, образец помещается в ячейку с окнами, прозрачными в инфракрасном диапазоне, и излучение должно пройти образец насквозь. Интенсивность спектра зависит от длины оптического пути ячейки и анализируемого раствора. Если длина оптического пути через образец слишком велика и/или в образце содержатся молекулы растворителя или растворенного вещества, сильно поглощающие или сильно рассеивающие инфракрасное излучение, до датчика инфракрасного излучения дойдет мало энергии или не дойдет вообще ничего. Поэтому в режиме пропускания трудно или невозможно вести анализ большинства химических реакций. Спектр пропускания удастся получить только тогда, когда длина оптического пути соответствует аналиту. Так как можно изготовить ячейки с длинным оптическим путем, ИК-спектроскопия пропускания может применяться для идентификации и отслеживания низких концентраций металлоорганических молекул в реакциях гомогенного катализа. Для получения ИК-спектра твердых веществ необходимо либо поместить образец в парафиновое масло, либо запрессовать в таблетку с бромистым калием, либо приготовить очень тонкий кусочек материала [6].

Зачастую фармпрепараты, которые по своей сути являются порошками, прессованными в таблетки, необходимо быстро и качественно исследовать. Также стоит отнести к таким образцам и лакокрасочные материалы, сыпучие компоненты, продукты реакции. Очень часто, при исследовании таких образцов прибегают к методу ИКС пропускания. Суть метода заключается в смешивании образца с микрокристаллическим бромидом калия в соотношении 1:50-1:30, которые далее прессуют в таблетки.

Преимуществом этого метода является маленький расход пробы для анализа, а также возможность получать узкие пики, которые весьма удобны в обработке спектра пропускания. Недостатками это метода является:

- для исследования берется калий бромид марки ХЧ или ОСЧ и без наличия воды, для поддержания этого требуются жесткие условия хранения;
- приготовления образца ведется в определённых соотношениях, поэтому требуется некоторый опыт;
- спектры имеют наклон базовой линии, определенный дисперсией и рассеянием.

В отличие от классического метода исследования порошкообразных образцов методом ИК-спектроскопии пропускания, ИК-спектроскопия в режиме НПВО не требует сложной процедуры пробоподготовки.

Спектроскопия НПВО хорошо дополняет ИК-Фурье спектроскопию в анализах, проводимых в режиме реального времени, а также при мониторинге химических реакций. Реакционные смеси обычно являются оптически плотными в среднем инфракрасном диапазоне. Малая глубина проникновения инфракрасного излучения в реакционный раствор, находящийся в контакте с датчиком НПВО, позволяет регистрировать высококачественные спектры. Датчик ИКФС НПВО, изготовленный из соответствующего материала и установленный на конце трубчатого зонда или в проточной ячейке, позволяет анализировать реакции как в автономном, так и в непрерывном режиме. Датчики ИКФС НПВО для анализа химических реакций должны не только иметь соответствующий коэффициент преломления для обеспечения внутреннего отражения, но и выдерживать воздействие агрессивных химических сред без ухудшения качества. Как алмаз, так и кремний являются отличными материалами для датчиков ИКФС НПВО. Выбор зависит от типа реакции и положений пиков в инфракрасном спектре, которые необходимо отслеживать.

Использование НПВО и ИКФС обеспечивает следующие преимущества:

- Мониторинг реакций осуществляется в режиме реального времени, *in situ*, в фактических условиях реакции.

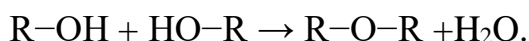
- Легко получить информацию о ходе реакции, степени превращения и кинетике.
- Появляется возможность наблюдать основные переходные промежуточные соединения, что способствует изучению механизма реакции.
- Опасность воздействия токсичных химикатов или взрывоопасных, высокоэнергетических реакций сведена к минимуму.
- Изучение связи между параметрами реакции и ее общей эффективностью становится гораздо более эффективным.

Благодаря скорости получения спектров с помощью ИКФС и разработке нового поколения химически стойких датчиков НПВО эта комбинированная технология совершила революцию в изучении кинетики и механизмов химических реакций.

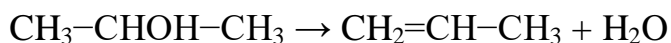
1.2 Превращение спиртов в присутствии кислотных катализаторов

Дегидратация спиртов - это реакция, проводящая к образованию разнообразных химических продуктов. По своей сути дегидратация спиртов относится к кислотнокаталитической реакции, а образоваться могут как ненасыщенные углеводороды, так и их димеры, простые эфиры. В качестве протонов водорода или водотнимающих веществ в них могут использоваться кислоты, такие как серная, фосфорная, бензолсульфокислота, щавелевая, также могут использоваться некоторые соли, оксид алюминия, глины, диоксид кремния, диоксид циркония, оксид магния, фосфаты, молекулярные сита и полиметаллаты.

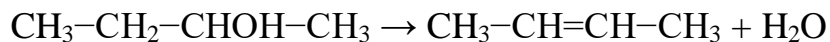
Простые эфиры получают взаимодействие двух спиртов, при этом спирты могут быть как одинакового строения, так и разного. Важной составляющей данной реакцией является наличие модифицированного промотированного катализатора.



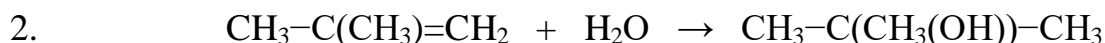
Когда идет внутримолекулярная дегидратация спиртов, которая проходит на тех же катализаторах, образуются непредельные углеводороды. Единственным отличием этой реакции является повышенная температура.



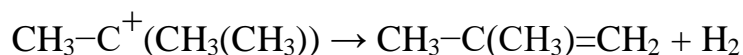
Эти реакции идут по правилу Зайцева: наименее гидрогенизированный атом углерода отдает водород, при этом атом углерода должен соседствовать с углеродом, несущим гидроксильную группу.



Такая закономерность в сочетании с правилом Марковникова, дает возможность переходить от первичных к третичным спиртам:



Существуют два механизма реакции отщепления галогеноводородов E1 или E2. Они различаются по строению исходных веществ и условиям реакции. Рассмотрим схему отщепления воды от третичного спирта по механизму E1, с использованием кислоты как катализатор реакции.



Отщепление воды от спиртов может идти по разным механизмам в зависимости от того какие центры будут задействованы. Первый механизм это E1, в котором на кислотном центре образуется карбокатион, который далее отщепляет протон с образованием непредельного углеводорода, то есть алкена. Второй механизм это E2, в котором используется катализатор, состоящий из кислотного и основного центров. Первый направляет центр ОН-группы спирта, второй отрывает от него протон, который находится в α-положении. Также существует механизм E1сВ, первым этапом которого является отрывания протона водорода основным центром, который находится в α-положении, с образованием карбокатиона. Далее это катион превращается в непредельный углеводород.

Для отщепления водорода от спиртов можно рассматривать различные механизмы в зависимости от участия основных центров. По механизму E1 на кислотном центре образуется карбокатион, который высвобождает протон с

образованием молекулы алкена. Механизм E2 – координируемый, и включает кислотно-основную пару катализатора: кислотный центр координирует ОН-группу спирта, основной центр отрывает протон, находящимся в α -положении. В механизме E1cB на первом этапе основной центр отрывает протон, находящийся в α -положении, с образованием карбокатиона, который в дальнейшем превращается в алкен [7].

Остановимся более подробно на современных катализаторах дегидратации.

Активность катализатора обычно используется как мера воздействия и количеством кислотных центров, так как скорость реакции, при участии катализатор, зависит как от количества, так и от силы Бренстедовых центров.

Такую реакцию называют модельной реакцией.

Основным преимуществом такой реакции для дефиниции кислотности является то, что этот метод более чувствительный только к реакционноспособным центрам. Также его можно использовать, когда для изучения активности количества центров, так как в этом случае регулируется режим работы, то есть можно изменять температуру, скорость потока, навеску катализатора. При протекании данной реакции образуются различные продукты, которые адсорбируются на различных центрах. Именно это свойство позволяет создать схему развития процесса, из которой можно сделать вывод о природе поверхностных центров катализатора, которые участвуют в реакции.

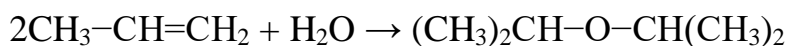
Выбор в качестве модельной, реакцию образования различных продуктов при превращении спиртов связано с тем, в данной реакции образования продуктов преимущественно будет зависеть от природы активных центров катализатора.

В ходе различных экспериментов было доказано, что скорость реакции отщепления водорода в изопропиловом спирте соразмерна числу кислотных групп на поверхности катализатора. В качестве тестовой молекулы хорошо подходит использование изопропанола, это было доказано еще в 1970-х годах. Одни ученые из Японии провели исследование о превращении изопропанола на

щелочно-обменных цеолитах. В конце у них получились следующие результаты:

пропилен подавляется добавлением пиридина, а при дегидрировании спирта в ацетоне подавляется прибавлением фенола. В этой работе был сделан вывод, что проверенные материалы обладают и основными, и кислотными свойствами.

По теоретическим данным и в ходе исследований можно сказать, что наряду с образованием пропилена, возможно образование диизопропилового эфира.



Основным минусом использования превращения изопропанола в качестве тестовой, является присутствие окислительно-восстановительных свойств наравне с основными.

В результате можно сказать, что превращение спиртов протекает в двух направлениях (рис. 4): I – отщепление воды с образованием непредельного углеводорода (пропилена) (1) или с образованием простого эфира (2); II – отщепление водорода, в результате которого образуется кетон (ацетон) (3).

На кислотных катализаторах в основном идут маршруты 1 и 2, но стоит заметить, что простые эфиры образуются при низких температурах. Отщепление воды протекает на основных катализаторах. В результате был сделан вывод о том, что активность и селективность влияет на кислотные и основные свойства катализаторов [8].

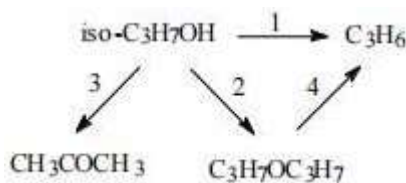


Рисунок 4 – Превращение изопропилового спирта по разным направлениям [8]

1.3 Катализаторы для превращения спиртов: цеолиты типа ZSM-5, их строение и основные свойства

На сегодняшний день катализаторы делятся превращения спиртов делятся на три группы: молекулярные сита, оксиды и кислотные катализаторы. К кислотным катализаторам относятся катализаторы, основанные на гетерополикислотах и фосфорной кислоте. Гетерополикислоты – это сильные

кислоты, кислоты Бренстеда и анионные комплексы. Молекулярные сита - это вещества с развитой пористостью, редкими кислотными и основными свойствами, а также большой удельной поверхностью. В настоящее время молекулярные сита используются, как адсорбенты. Оксид хрома, диоксид титана, оксид железа, оксид магния, а также цеолиты и глины, это оксидные катализаторы, которые используются в качестве катализаторов при отщеплении водорода от спиртов.

Водные кристаллические алюмосиликаты – это цеолиты. В их строении присутствует система каналов и полостей, с диаметром 0,3-1,0 нм. Основная формула алюмосиликатов $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где М – щелочной или щелочноземельный металл, n – степень окисления металла. Цеолиты при обычных условиях в каналах содержат воду, которая при нагревании испаряется. Эти свойства применяют для заполнения каналов другими веществами. Цеолитовые породы дешевые, очень распространенные и термостойкие. Также существуют и синтетические цеолиты, которые получают при 80-100°C смеси силиката и алюмината натрия. При формировании гранул к образовавшейся смеси прибавляют пластичную глину.

Каркас цеолитов – это правильные тетраэдры оксидов кремния или алюминия. Угол связи в оксиде составляет около ($111^\circ 28'$), что отклоняется от правильного на $2-3^\circ$. Ионы кремния сбалансированы 4 ионами O_2 на пиках тетраэдра. Из этого следует, что такие тетраэдры имеют электрический нейтральный заряд. Если алюминий присутствует в составе тетраэдра он имеет координационное число 4 и у этого тетраэдра заряд равен -1. Электронейтральность обеспечивается катионами, присутствующие рядом с тетраэдрами. В процессе приготовления в цеолит добавляют одно- или двухзарядные щелочные, редкоземельные, щелочноземельные и органические катионы, которые выступают в качестве катионов. В настоящий момент существуют большое количество разновидностей синтетических цеолитов. На данный момент цеолиты производят в соотношении SiO_2/Al_2O_3 равное 2-6.

Стоит отметить наиболее интересные работы по получению цеолитов ZSM (Zeolit of Socony Mobil). Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, колеблется в пределах от 10 до 1000. Одним из свойств этого типа является, то что тетраэдры SiO_4 и AlO_4 объединяются так, что один из ионов кислорода одного тетраэдра входит в состав другого. Далее, при взаимодействии друг с другом, эти тетраэдры преобразуются во вторичные структуры пентасилы – пятичленные кольца. Следующим этапом является образования гексагональных призм, они же в свою очередь соединены между собой окнами. Пористая структура образуется за счет внутренних пустот цеолита. Индивидуальной особенностью цеолитов типа ZSM является то, что содержание Al в нем очень маленькое, а содержания кремния велико. Это делает эти цеолиты гидрофобными и термостабильными. Название «пентасилы» идет от структуры, состоящей из пятичленных кислородных колец. Так как содержания Al очень маленькое, эти кольца состоят из тетраэдров SiO_4 . При соединении этих тетраэдров в кристаллах образуются каналы диаметром 6 – 7 Å. Ниже показан полный вид пятичленных колец.

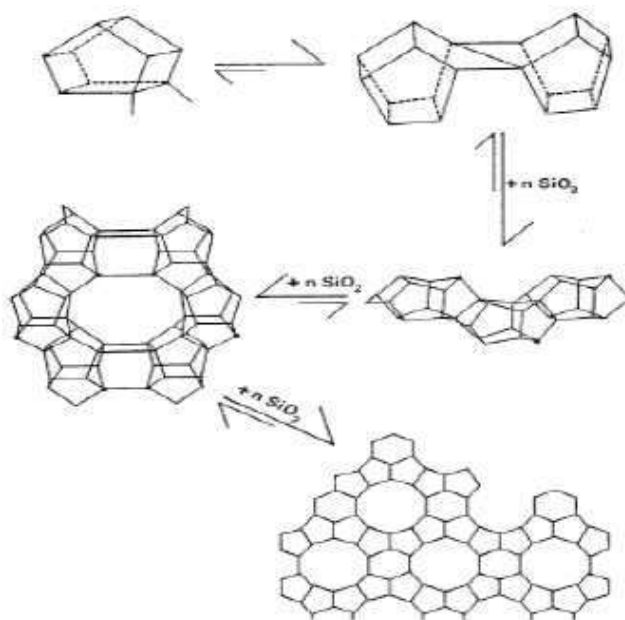


Рисунок 5 – Структурные элементы цеолита типа ZSM-5 [9]

Далее кристаллы соединяются в цепочки, а затем цепочки в слои. Слои, которые состоят из этих цепочек, в дальнейшем соединяются двумя способами. Если соседние слои при соединении дают инверсию по отношению друг к другу,

то образуется кристаллическая решетка пентасила типа ZSM-5. В это время пока пентасилы соединяются, между ними образуются системы каналов, которые пересекаются под прямыми углами. Если смотреть в сечении, то эти каналы имеют форму десятичленных колец. В такой системе, как у цеолита ZSM-5, образована из синусоидальных и прямых каналов.

В настоящее время цеолиты типа ZSM-5 являются причиной огромного количества исследований, все из-за того, что у них высокая активность и селективность.

Образование кислотного центра происходит за счет нейтрализации отрицательного заряда протоном или катионом металла. В свою очередь отрицательный заряд образуется заменой одного атома кремния 4+ на ион алюминия 3+. Эта замена нужна в связи с тем, что структура, в составе которой присутствуют только тетраэдры Si – O нейтральна (заряд кремния компенсируется 4 атомами кислорода) (рис. 6).

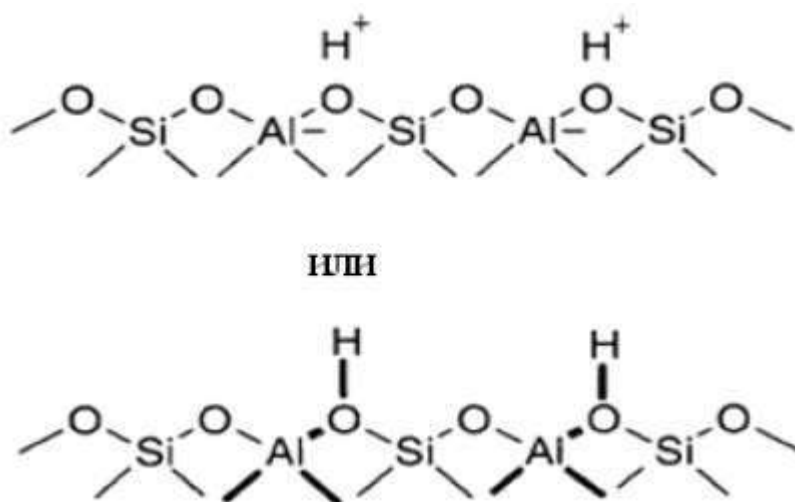


Рисунок 6 – Внутренне строение цеолита типа ZSM-5 [9]

В результате исследований, проведенных на цеолитах было доказано, что группы OH выступают в качестве сильных кислотных центров.

Переход от брэнстедовых кислотных центров к льюисовским происходит при нагревании цеолита выше 450°C (рис. 7).

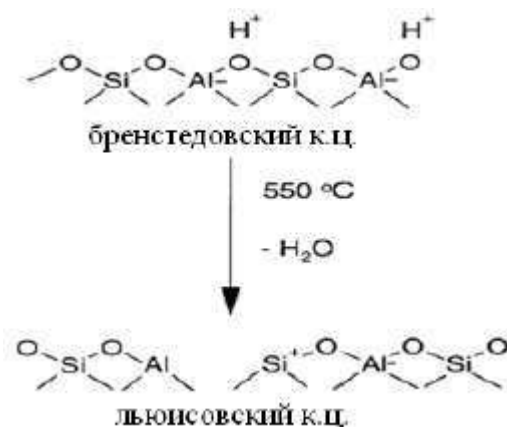


Рисунок 7 – Образование льюисовских кислотных центров из бренстедовских [9]

К льюисовским кислотным центрам относятся ионы решетки или координационно-ненасыщенные атомы, так как у них имеется свободная р-орбиталь. Эти центры могут как обменные катионы с зарядом плюс.

Образование сложной структуры цеолита происходит при взаимодействии 2-х гидроксильных групп, входящих в состав мостика, этот процесс называется дегидроксилирование (рис. 8).

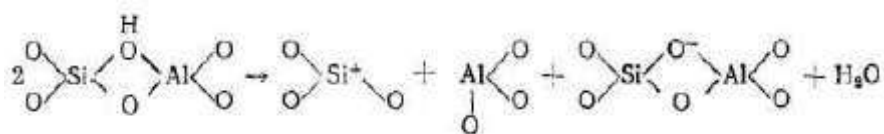


Рисунок 8 – Образование тригонального атома Si и Al [9]

Помимо этой реакции удаление воды возможно при взаимодействии основной силанольной группой с кислым протоном мостиковой гидроксильной группы. Такой способ ведет к образованию одного типа льюисовских центров – тригональные ионы Si⁴⁺. В литературе было показано, что такой механизм энергетически выгоден, чем взаимодействие двух кислых мостиковых OH-групп.

Концентрация и сила таких центров очень зависит от условий образования, каркаса и состава.

При повышении мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ за счет потерь атомов Al в каркасе происходит понижения концентраций кислотных центров. Однако

стоит заметить, что общая концентрация бренstedовских кислотных центров возрастает при увеличении содержания алюминия, а их стабильность падает.

Многие экспериментальные данные показывают, что концентрация бренstedовских центров связана с их каталитической активностью, а за счет льюисовских кислотных центров протекают процессы коксообразования. Но на деле этого не всегда происходит. Стоит говорить, что роль обоих кислотных центров не до конца изучена.

Стоит отметить, что льюисовские кислотные центры облегчают образования карбокатиона, а бренstedовские центры являются важнейшей составляющей в процессах олигомеризации алкенов и дегидроциклизации олигомеров.

Таким образом, каталитические свойства цеолитов определяются количеством, силой и открытостью активных центров, то есть кислотными свойствами. Доступность активных центров зависит от пористости структуры, а пористость зависит от синтеза образования той или иной структуры. Большинство ученых, говорят о том, что сила кислотных центров пентасила повышается с ростом силикатного модуля ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) [10].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Определение концентрации и силы кислотных центров цеолита HZSM-5 методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Эксперименты по ИК-спектроскопическому исследованию адсорбции СО проводили в несколько этапов:

1) Приготовление таблетки образца: растирание порошка, напыление на подложку, прессование, измерение площади и веса полученной таблетки, определение оптической толщины таблетки – отношение веса к площади. Соотношение Si/Al для исследованного цеолита HZSM-5 составляло 40.

2) Предобработка на вакуумной установке: таблетку образца помещали в ИК-кювету из толстого стекла, содержащий дозатор, отделенный запорными кранами, позволяющий работать с образцом в широком интервале температур; образец прокачивали в вакууме при 500°C и далее охлаждали до комнатной температуры.

3) Проведение адсорбции молекул-зондов, регистрация ИК-спектров: ИК-спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 в области 400-6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 200 сканов. Адсорбцию СО проводили при температуре жидкого азота (-196°C) и давлении СО от 0.1 до 10 Торр.

2.2 Устройство ИК-спектрометра Bruker Alpha-II

Устройство и основные элементы спектрометра Bruker ALPHA-II приведены на рис. 9.

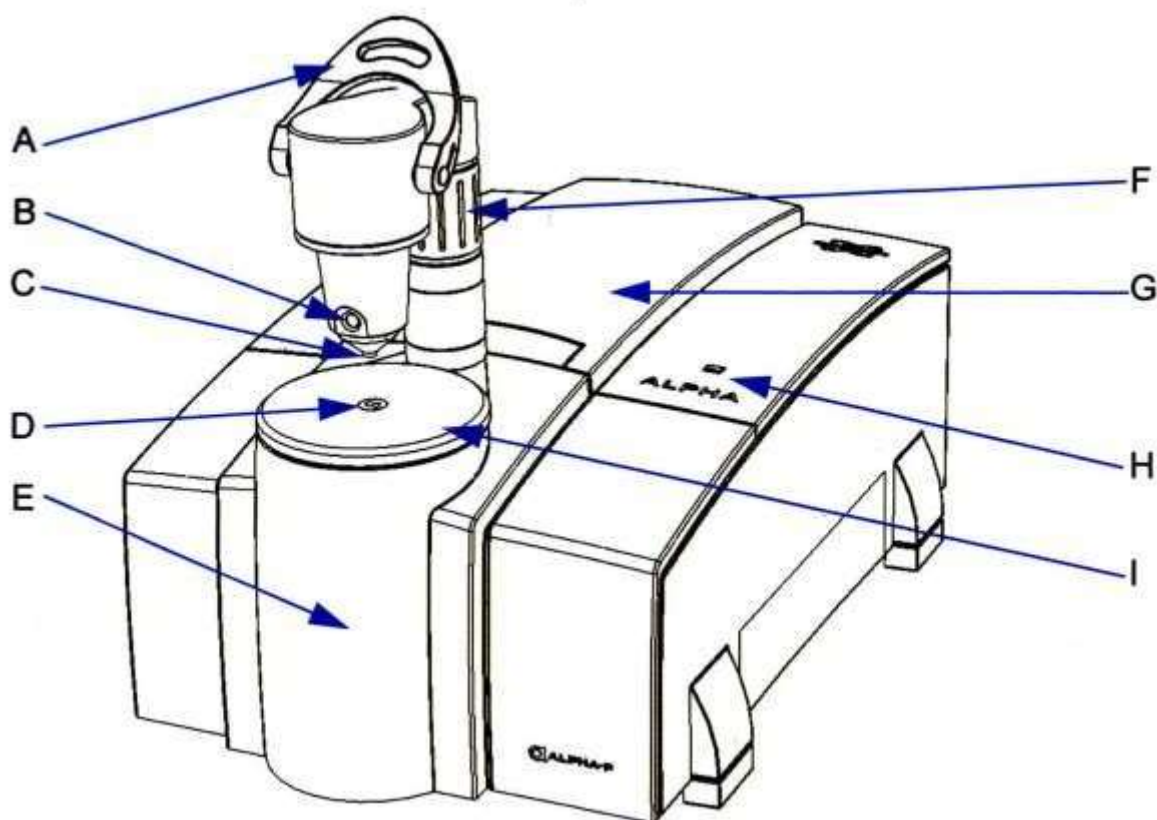


Рисунок 9 – Измерительный модуль ALPHA-II: А - рычаг для передвижения прижима вверх и вниз, В – пятно контроля давления (круглое углубление), С – прижим, D – кристалл ATR, Е – измерительный модуль ALPHA-P для ATR, F – высотная регулировка давящего рычага, G – основной модуль, H – индикатор состояния, I – кристаллическая плита со встроенным кристаллом ATR

В этом приборе возможны разные сменные модули QuicrSnap™. Для проведения данной работы был установлен модуль Platinum ATR. Этот модуль однократного НПВО на основе алмазного кристалла. Прибор оснащен прижимным механизмом с возможностью вращения на 360°, что обеспечило удобный анализ как жидких, так и твердых образцов. Подвижность модуля обеспечивала легкость его очистки. Кроме того, прибор обладает встроенной системой нагрева образца, что позволило проводить исследования при различных температурах.

Исследование порошкообразных и жидких образцов проводили следующим образом:

1. Исследуемый образец помещали на кристалл.
2. Порошкообразный образец прижимали с помощью специального механизма для лучшего контакта образца с кристаллом. Для жидких образцов механизм прижатия не использовали.
3. Выбирали термические условия анализа (нагрев образца до заданной температуры).
4. Регистрировали спектр образца.

2.3 Методика проведения ИКС-НПВО экспериментов

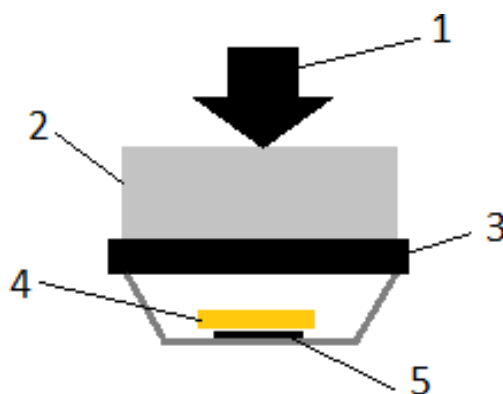


Рисунок 10 – Схема проведения ИКС НПВО эксперимента: 1 – прижимное устройство, 2 – крышка, 3 – кольцо из фторированной резины, 4 – образец, 5 – кристалл НПВО

Исследования превращения спиртов проводили следующим образом:

1. Наносили смесь цеолита и спирта в виде пасты ровным слоем на кристалл НПВО.
2. Закрывали образец стальной крышкой с прокладкой из фторированной резины, обеспечивающей герметичность системы, и фиксировали прижимным устройством.
3. Регистрировали спектры при различных температурах.
4. Исследования проводили при повышении температуры от комнатной до 120 °С, с интервалом 20 °С.

Цеолит перед исследованием прокаливали при 500 °С в течение 2 часов. Изопропиловый и изобутиловый спирты подвергали перегонке для избавления от примесей воды.

2.4 Материальные затраты

На проведение исследовательской работы на данном приборе и по разработанной методике затрачивается электроэнергия, катализатор HZSM-5 и рабочая жидкость.

Электроэнергия нужна для питания стационарного ПК 0,25 кВт, а также самого прибора Bruker ALPHA-II 0,1 кВт. Для исследования также нужно около 0,1 г катализатора HZSM-5, и рабочей жидкости. В нашем случае рабочей жидкостью являются изопропанол и изобутанол.

Время исследования на данном приборе составит около 3 часов, если нужно сделать анализ в двух параллелях время исследования составит 6 часов.

Стоимость 1 кВт·ч электроэнергии на начало года составляет 2,8 руб. Тогда стоимость потребляемой энергии за одно исследование составит:

$$C_{эл} = (0,25+0,1) \cdot 6 \cdot 2,8 = 5,88 \text{ руб.}$$

Исследование проводилось 15 раз, то есть стоимость за электроэнергию составит $5,88 \cdot 15 = 88,2$ руб.

В таблице 1 представлены данные по материальным затратам на сырье и ресурсы.

Таблица – 1 Использованные материалы и сырье

№ п/п	наименование	Цена (без НДС), руб	Количество	Стоимость (без НДС), руб
1	Электроэнергия, 1 кВт · ч	2,8	0,35 кВт · ч	88,2
2	Изобутанол	1100	1 л	1100
3	Изопропанол	460	1 л	460
4	Катализатор HZSM-5	1083	100 г	1083

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Исследование кислотных свойств цеолита HZSM-5 методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Идентификацию поверхностных центров цеолита HZSM-5 и исследование их свойств проводили с помощью низкотемпературной ИК-спектроскопии с использованием СО в качестве молекулы-зонда. Оксид углерода является универсальным зондом, позволяющим тестировать как Льюисовскую (способность акцептировать электроны), так и Бренстедовскую кислотность (способность донировать протоны) поверхности твёрдых веществ. Ещё одним преимуществом СО является малый размер его молекулы и простота спектральной картины (молекула СО имеет только одно колебание).

На рис. 11 приведен ИК-спектр цеолита HZSM-5 до адсорбции СО в области поглощения гидроксильных групп. На этом спектре хорошо выражены полосы поглощения, которые принадлежат окристаллизованному цеолиту HZSM-5. Интенсивная полоса при 3614 см^{-1} относится к структурным мостиковым Si(OH)Al-группам [6, 8, 10]. Полосы при 3663 , 3680 и 3697 см^{-1} характеризуют мостиковые Al(OH)Al-группы, локализованные на внекаркасных алюмооксидных кластерах; полоса при 3744 см^{-1} относится к SiOH-группам, которые расположены на внешней поверхности и на дефектах кристаллов цеолита, а полоса при 3787 см^{-1} показывает колебания терминальных AlOH-групп [6, 8, 10]. Широкая полоса в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям различных OH-групп, связанных водородными связями.

При адсорбции СО полосы поглощения гидроксильных групп сдвигаются в область низких частот (рис. 12). Сила OH-групп (Бренстедовские кислотные центры, БКЦ) была охарактеризована величиной сродства к протону (proton affinity, PA), рассчитываемой из ИК-спектров с использованием величин сдвига полос:

$$PA = 1390 - 0.00226 \lg (\Delta\nu_{\text{OH}}/100), \quad (3.1)$$

где $\Delta\nu_{\text{OH}}$ – величина сдвига полосы OH-группы при адсорбции СО [6]. Чем выше кислотность данного вида OH-групп, тем больше сдвиг полосы. Сдвиг

полосы, характеризующей наиболее кислые ОН-группы ($\nu_{\text{ОН}} = 3614 \text{ см}^{-1}$) при адсорбции СО, составляет 324 см^{-1} , что соответствует величине сродства к протону 1165 кДж/моль .

Концентрация наиболее кислых ОН-групп (C) была рассчитана из интегральной интенсивности полосы при 3614 см^{-1} (S) с использованием коэффициента интегрального поглощения ($k = 7.5 \text{ см/мкмоль}$):

$$C = S/k. \quad (3.2)$$

Рассчитанная концентрация составляет 162 мкмоль/г [6].

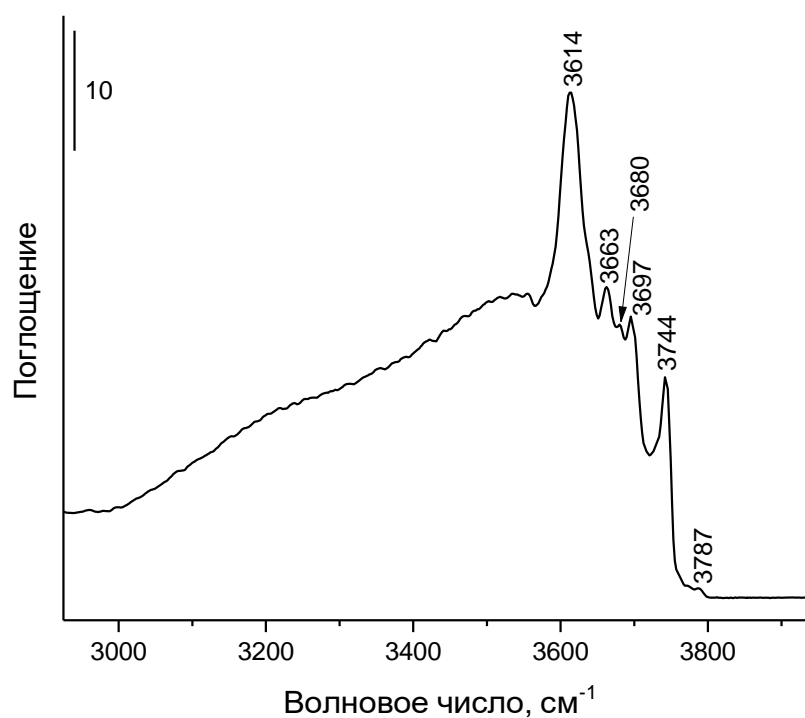


Рисунок 11— ИК-спектр цеолита HZSM-5 в области поглощения ОН-групп

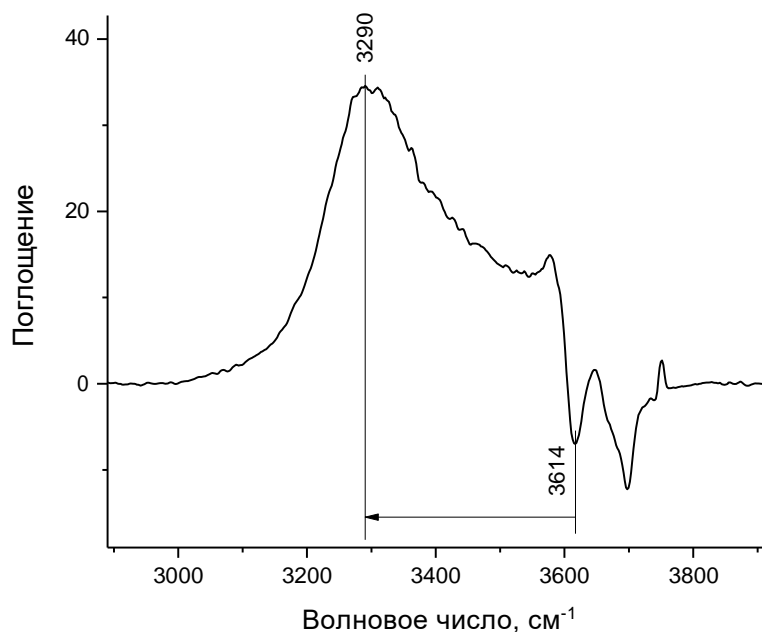


Рисунок 12— Разностный ИК-спектр ОН-групп цеолита HZSM-5 после адсорбции СО (спектр до адсорбции СО вычтен из спектра после адсорбции)

Как известно, частота колебаний газообразного СО составляет 2143 см^{-1} . При адсорбции на поверхности вещества частота колебаний смещается от положения колебания газообразного СО в результате взаимодействия оксида углерода с центром адсорбции. На рис. 13 приведены ИК-спектры СО, адсорбированного на цеолите HZSM-5 при давлении 0.1-10 Торр и температуре -196°C . Полосы при 2160 и 2173 см^{-1} относятся к СО, адсорбированному на ОН-группах в виде Н-комплексов, а полосы при 2182 - 2190 см^{-1} характеризуют адсорбцию СО на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), которые представляют собой катионы Al^{3+} в алюмооксидных кластерах [6, 8].

Сила ЛКЦ была определена в шкале теплоты адсорбции СО (Q_{CO}):

$$Q_{\text{CO}} = 10.5 + 0.5(\nu_{\text{CO}} - 2143), \quad (3.3)$$

где ν_{CO} – частота колебаний адсорбированных молекул СО, 2143 см^{-1} – частота колебаний СО в газовой фазе [6]. Теплота адсорбции для ЛКЦ составляет 30-34 кДж/моль, что характеризует данные центры как слабые.

Концентрация ЛКЦ, рассчитанная из интегральной интенсивности полос при 2182 и 2190 см^{-1} с использованием коэффициента интегрального поглощения ($k = 0.9 \text{ см/мкмоль}$), составляет 8 мкмоль/г.

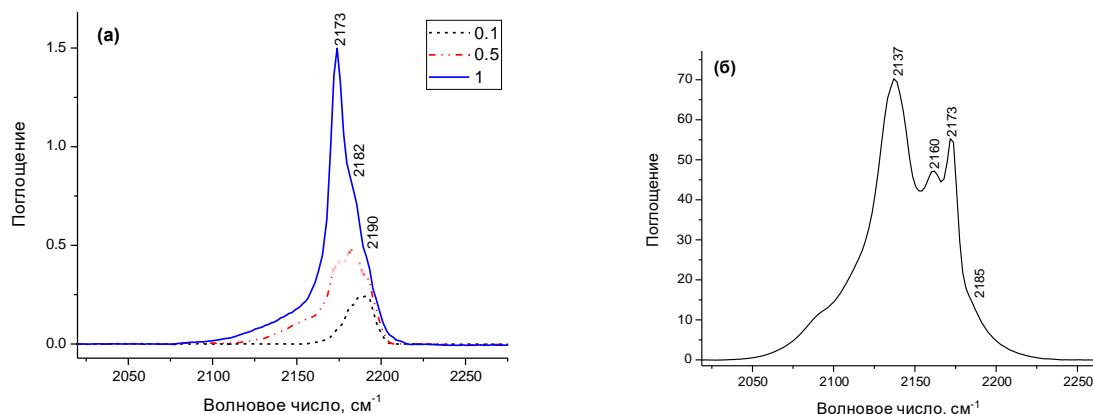


Рисунок 13 — Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при -196°C и различных давлениях: (а) 0.1-1 Торр, (б) 10 Торр

Таким образом, методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного CO было обнаружено, что в каналах исследованного цеолита HZSM-5 содержатся катионы внекаркасного алюминия, главным образом в форме алюмооксидных кластеров, которые создают слабые ЛКЦ. Кроме того, исследованный цеолит обладает большим количеством сильных БКЦ, на которых, согласно литературным данным, может протекать реакция дегидратации спиртов.

3.2 Исследование цеолита HZSM-5 методом ИК-НПВО-спектроскопии

Методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения был исследован цеолит HZSM-5

На рис. 14 приведен ИК-спектр цеолитного катализатора типа HZSM-5. В ИК-спектре наблюдается несколько полос поглощения, наиболее выраженными являются полосы при 430, 541, 795, 1080 и 1225 см^{-1} . Наиболее интенсивные полосы при 430 и 1080 см^{-1} относятся к деформационным и асимметричным валентным Т-О колебаниям внутри структурных тетраэдров [12]. Полоса поглощения при 541 см^{-1} обусловлена наличием сдвоенных колец в каркасе цеолита. Полоса при 795 см^{-1} показывает симметричные валентные колебания по

внешним связям тетраэдров, а полоса при 1225 см^{-1} относится к асимметричным валентным колебаниям по внешним связям тетраэдров [12]. Данная полоса (1225 см^{-1}) является структурно-чувствительной для цеолита HZSM-5, и ее присутствие в ИК-спектре означает, что частицы цеолита являются наноразмерными [13].

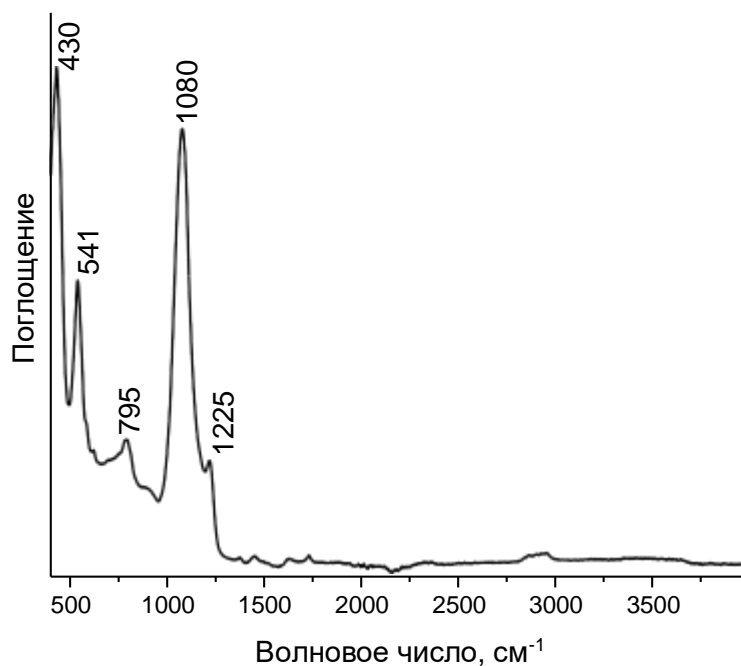


Рисунок 14 — ИК-НПВО-спектр цеолита HZSM-5

Как известно, цеолит ZSM-5 является алюмосиликатом, кристаллическая структура которого образована тетраэдрическими группами TO_4 (где Т - это атомы кремния и алюминия), соединенными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами. Основываясь на данных ИК-спектроскопии, можно предположить структуру цеолита. Полосы поглощения в спектрах, которые мы видим, можно соотнести с двумя типами колебаний: 1) колебания внутри тетраэдров TO_4 , являющихся первичными структурными единицами; 2) колебания по внешним связям тетраэдров. Колебания внутри тетраэдров не отражает особенностей структуры цеолита. Колебания по внешним связям зависят от структуры цеолита, характера соединения тетраэдров

во вторичные структурные единицы, а также в структуры, образующие входные отверстия в полости цеолита.

3.3 Исследование превращения спиртов на цеолите HZSM-5 методом ИК-НПВО-спектроскопии

На рис. 16 приведен ИК-НПВО-спектр изопропилового спирта, зарегистрированный при комнатной температуре. В спектре наблюдается ряд характеристичных для изопропанола полос поглощения. Полосы в интервале 2800-3000 см^{-1} характеризуют С-Н валентные колебания в молекуле изопропилового спирта: 2880, 2930 и 2970 см^{-1} относятся к $\nu_{\text{СН}_3}$, симметричным ($\nu_{\text{СН}_3^s}$) и асимметричным ($\nu_{\text{СН}_3^a}$) колебаниям, соответственно [14]. Полосы при 1130, 1160, 1340, 1379 см^{-1} и 1465 см^{-1} относятся к С-Н деформационным колебаниям [15].

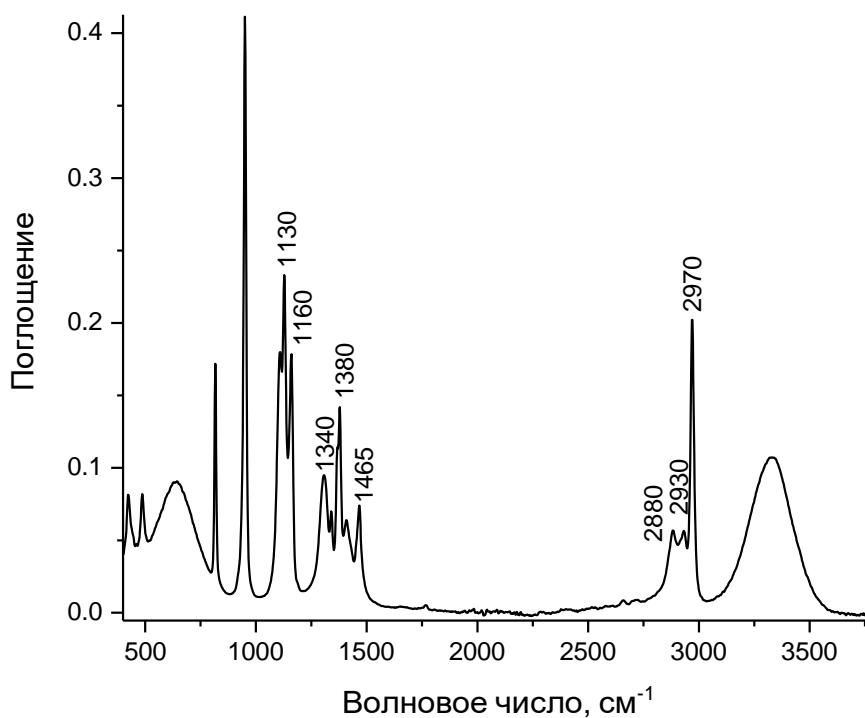


Рисунок 16 — ИК-НПВО-спектр изопропилового спирта.

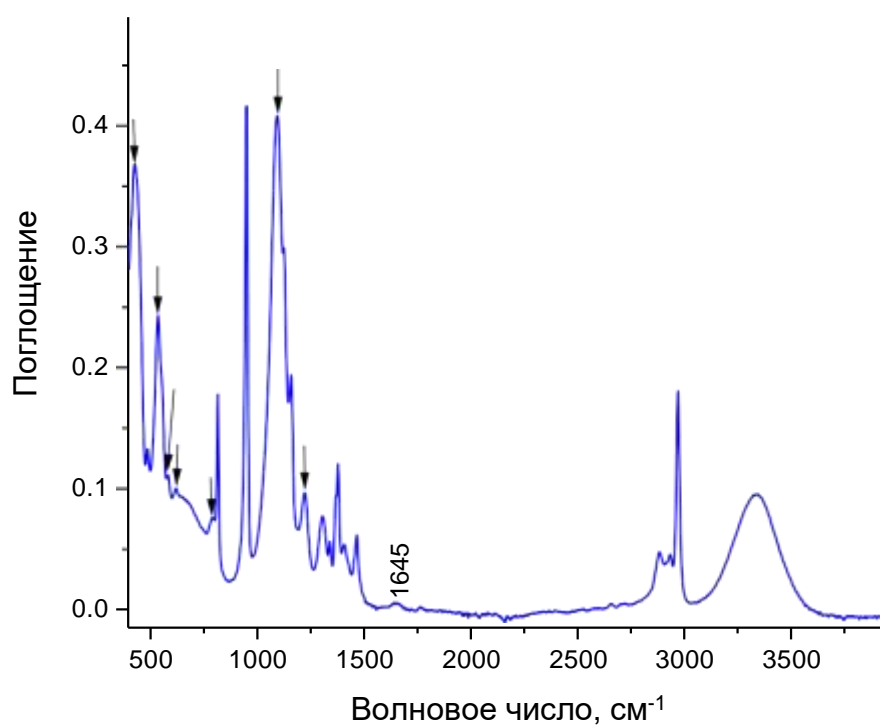


Рисунок 17 — ИК-НПВО-спектр реакционной смеси цеолит HZSM-5 + изопрпиловый спирт, зарегистрированный при комнатной температуре (стрелками отмечены полосы, соответствующие колебаниям связей в цеолите)

На рис. 17 приведен ИК-НПВО-спектр смеси цеолита HZSM-5 и изопрпилового спирта, нанесенной в виде пасты на НПВО-кристалл прибора. Видно, что в спектре наблюдаются характерные полосы как для цеолита, так и для изопрпилового спирта. Наблюдаемая малоинтенсивная полоса при 1645 см^{-1} в спектре, наиболее вероятно, связана с деформационными колебаниями молекулы воды, которая в остаточном виде присутствует в цеолите.

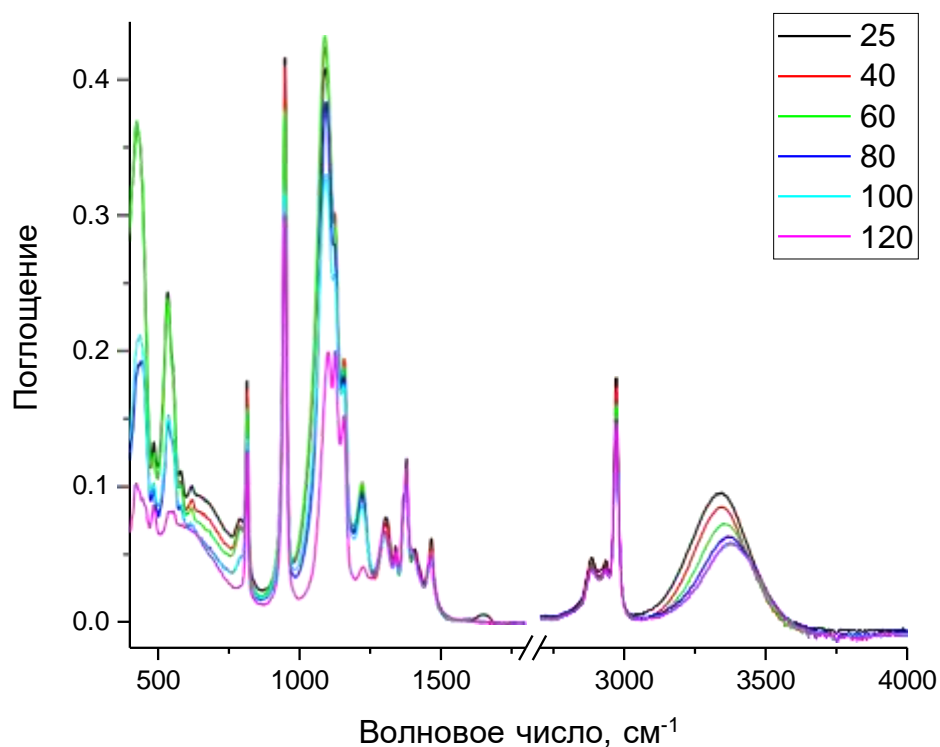


Рисунок 18 — ИК-НПВО-спектры реакционной смеси цеолит HZSM-5 + изопропиловый спирт, зарегистрированные при нагревании от комнатной температуры до 120 °С

При нагревании реакционной смеси цеолита HZSM-5 с изопропиловым спиртом от комнатной температуры до 120 °С (рис. 18) в ИК-НПВО-спектрах на фоне снижения общей интенсивности спирта не наблюдается полос, которые могли бы характеризовать образование продуктов дегидратации изопропанола – пропилена или диизопропилового эфира. Это может быть связано с высокой летучестью данных продуктов и низким порогом чувствительности к малым количествам адсорбированных продуктов на фоне избытка жидкофазного спирта. Кроме того, изопропиловый спирт является высоколетучим и кипит уже при температуре 82,5 °С, что осложнило исследование и потребовало добавления спирта в систему.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследование превращения изопропилового спирта на цеолите HZSM-5 методом ИК-НПВО-спектроскопии осложняется высокой летучестью данного спирта при нагревании и требует

доработки методики и создания специальной нагреваемой ячейки, предотвращающей конденсацию спирта на холодных частях экспериментальной схемы.

Также было исследовано превращение изобутилового спирта, который характеризуется более высокой температурой кипения (108°), чем изопропиловый спирт, что является более удобным для исследования превращения спирта при нагревании в связи с меньшей летучестью и отсутствием возможных проблем, связанных с конденсацией спирта.

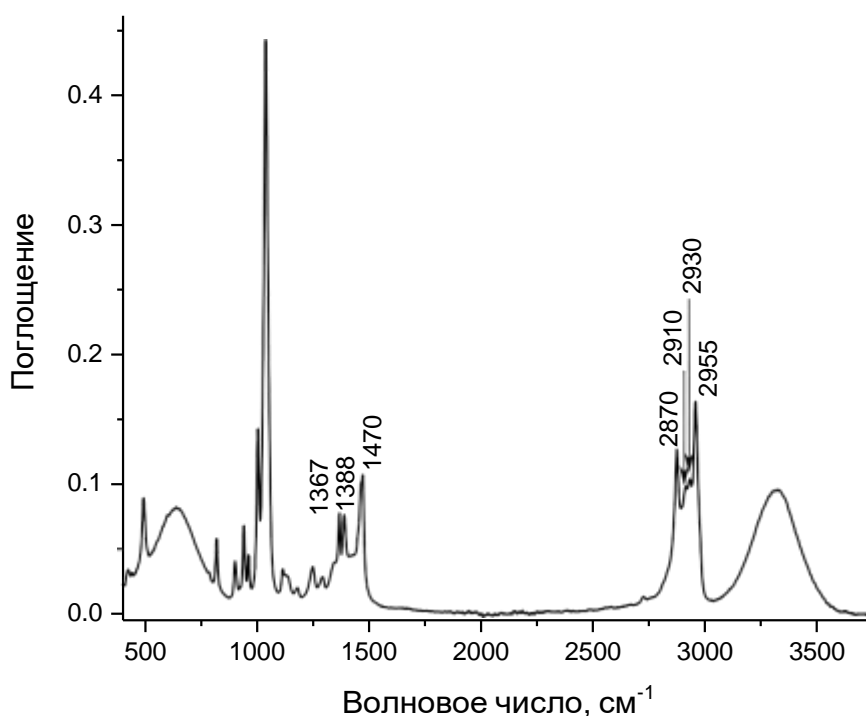


Рисунок 19 — ИК-НПВО-спектр изобутилового спирта

На рис. 19 приведен ИК-НПВО-спектр изобутилового спирта, зарегистрированный при комнатной температуре. В спектре наблюдаются полосы при 2955, 2930, 2910 и 2870 см^{-1} , соответствующие валентным С-Н колебаниям, полосы при 1470, 1388 и 1367 см^{-1} , соответствующие деформационным С-Н колебаниям [16]. Широкий пик в области 3000-3500 см^{-1} характеризует О-Н валентные колебания в молекуле спирта. Дублет в области 1388 и 1367 см^{-1} является характеристичным для групп $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$.

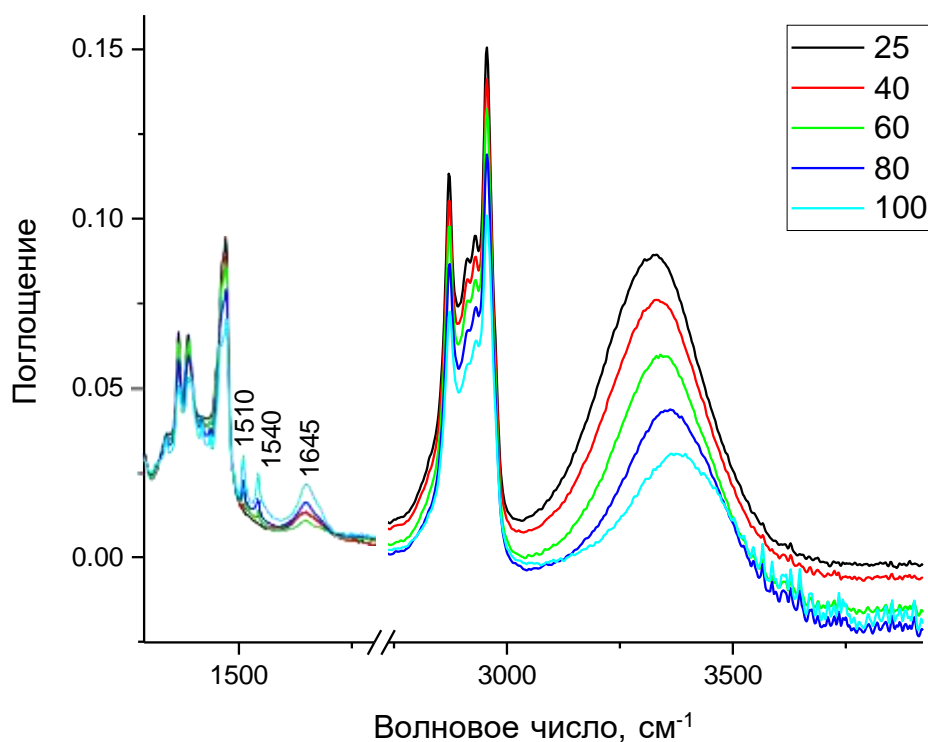


Рисунок 20 — ИК-НПВО-спектры реакционной смеси цеолит HZSM-5 + изобутиловый спирт, зарегистрированные при нагревании от комнатной температуры до 100°C

Как известно, превращение спиртов на кислотных катализаторах протекает преимущественно по пути дегидратации с образованием олефина и эфира [8]. В случае изобутилового спирта продуктами дегидратации являются вода, бутен и диизобутиловый эфир. Соответствующие характеристичные полосы для изобутена и диизобутилового эфира перекрываются с полосами спирта, присутствующего в избытке, что осложняет регистрацию данных продуктов. Однако о протекании реакции дегидратации можно судить по появлению полосы при 1645 cm^{-1} , свидетельствующей об образовании молекулярной воды в ходе реакции. Появление данной полосы в спектрах, зарегистрированных при комнатной температуре (рис. 20), может быть связано с присутствием остаточной воды в цеолите, как и в случае с изопропиловым спиртом. Кроме того, имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что дегидратация изобутанола на цеолите HZSM-5 в небольшой степени протекает

уже при комнатной температуре [16], возможно, в результате небольшого разогрева образца при контакте со спиртом (эффекты энтальпии адсорбции). При дальнейшем нагревании каталитической системы (рис. 20) зарегистрированные ИК-НПВО-спектры подобны спектру, полученному при комнатной температуре, однако интенсивность полосы при 1645 см^{-1} увеличивается. Кроме того, в спектрах появляются полосы при 1510 и 1540 см^{-1} , которые относятся к колебаниям в протонированных циклодиенильных органических соединениях [17]. Известно, что в процессах катализа данные структуры являются предшественником коксовых отложений и причиной дезактивации катализатора. Таким образом, можно сделать вывод о том, что превращение изобутилового спирта в присутствии цеолита HZSM-5 протекает по пути дегидратации с образованием изобутена, который, в свою очередь, подвергается дальнейшей олигомеризации с последующим образованием ароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кислотных свойств выбранного цеолита HZSM-5 методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного CO. Обнаружено, что в каналах исследованного цеолита HZSM-5 содержатся катионы внекаркасного алюминия, главным образом в форме алюмооксидных кластеров, которые создают слабые Льюисовские кислотные центры. Кроме того, показано, что исследованный цеолит обладает большим количеством сильных Бренстедовских кислотных центров.

Разработана методика на основе ИК-НПВО-спектроскопии для исследования каталитического превращения спиртов в широком интервале температур. Методом ИК-НПВО-спектроскопии исследовано взаимодействие изопропилового спирта с цеолитом HZSM-5 при нагревании от комнатной температуры до 120°C. В условиях проведения эксперимента превращение спирта не выявлено. Сделан вывод о необходимости доработки экспериментальной схемы для легколетучих спиртов.

Методом ИК-НПВО-спектроскопии исследовано взаимодействие изобутилового спирта с цеолитом HZSM-5 в интервале температур до 120°C. Обнаружено протекание реакции дегидратации спирта с образованием воды и олигомерных структур.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Н. Харрик Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик; — М.: Мир, 1970. — 335 с.
2. Ежевская, Т. ИК Фурье-спектрометры со специализированными приставками (НПВО, ИК-микроскоп и др.) / Т. Ежевская, А. Бубликов // Аналитика. – 2012. – №2. – С. 38-41.
3. B.L. Mojet, S.D. Ebbesen, L. Lefferts, Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 4643–4655.
4. G. Mul, G.M. Hamminga, J.A. Moulijn, Operando ATR-FTIR analysis of liquid-phase catalytic reactions: can heterogeneous catalysts be observed? Vibrational Spectroscopy 34 (2004) 109–121.
5. Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК-спектроскопии. Новосибирск: ИК им. Г.К. Борескова, 2010. - 55с.
6. Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе, Наука, 1992.
7. Петров А.А. Органическая Химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко, – СПб.: Иван Федоров, 2003. –135с.
8. Глазнева Т.С. Кислотные свойства стекловолнистых и тонкопленочных силикатных катализаторов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Глазнева Татьяна Сергеевна; Инст. кат. им. Г.К. Борескова; науч. рук. Е.А. Паукштис. – Нск., 2008. –25с.
9. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Хомяков Иван Сергеевич; НИТПУ; науч. рук. В.И. Ерофеев. – Томск, 2014. –12с.
10. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов; – М.: Академкнига, 2004. – 435 с.

11. Low-temperature Fourier-transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite / A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arean // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88 P. 2959-2969.
12. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита/ Брек Д. // Мир: Москва, 1976. С. 13-69.
13. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template / Y. Cheng, L.J. Wang, J.S. Li, Y.C. Yang, X.Y. Sun // *Mater. Lett.* 2005. V. 59 P. 3427-3430.
14. In Situ FTIR Spectroscopic Study of 2-Propanol Adsorptive and Catalytic Interactions on Metal-Modified Aluminas / M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 4025-4034.
15. Infrared spectroscopic evidence of adsorbed species during the oxidation of 2-propanol catalyzed by γ -Al₂O₃-supported gold: Role of gold as a hydrogen-subtractor / Z. Martinez-Ramirez, S.A. Jimenez-Lam, J.C. Fierro-Gonzalez // *J. Mol. Catal. A.* 344. 2011. P. 47-52.
16. Mechanistic studies of the catalytic dehydration of isobutyl alcohol on NaH-ZSM-5 / C. Williams, M.A. Makarova, L.V. Malysheva, E.A. Paukshtis, K.I. Zamaraev, J.M. Thomas // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* V. 86. 1990. P. 3473-3485.
17. I.r. study of the transformations of olefins, alcohols and ethers on zeolites / J. Haber, J. Komorek-Hlodzik, T. Romotowski // *Zeolites* V. 2 1982. P 179-184.