

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.В.Ушева, Н.А.Рубенс, А.В.Кравцов, С.И.Смольянинов

Железные катализаторы нашли широкое применение в технологических процессах, связанных с переработкой окиси углерода.

В связи с этим представляет несомненный интерес исследование форм хемосорбированной окиси углерода на поверхности катализатора. Исследование ИК-спектров окиси углерода, адсорбированной на окисленной и восстановленной поверхности промышленного железо-хромового катализатора конверсии, были проведены на спектрофотометре *УУР* -10.

Исследование фазового состава катализатора проводилось методом рентгеноструктурного анализа и γ -резонансной спектроскопии.

Было показано, что исходный образец катализатора представляет собой α - Fe_2O_3 с ромбоэдрическим типом кристаллической структуры.

Перед напуском окиси углерода образец подвергался тренировке в вакууме при 450°C в течение трех часов. Исходный спектр оттренированного образца содержал несколько полос поглощения в области $1200 - 1600 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы могут быть связаны с присутствием в образце примесей углерода или азота, которые внедрились в процессе получения катализатора.

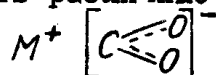
При напуске окиси углерода на тренированную поверхность образца в спектре наблюдалось появление нескольких слабых полос поглощения, характеризующих карбонильные структуры (2000 и 2095 см^{-1}). Кроме карбонильных структур в этих условиях на поверхности образуются также слабосвязанные формы окиси углерода, что подтверждается наличием в спектре полосы поглощения в области 2175 см^{-1} .

Нагревание в атмосфере CO до 200°C ведет к значительному росту интенсивности полос поглощения, характеризующих карбонильные структуры.

Большой набор полос в области колебания связи $\nu \text{ C} \equiv \text{O}$ карбонильных структур является следствием сильной неоднородности поверхности катализатора по отношению к адсорбции CO .

Нагревание образца ведет также к появлению большого числа интенсивных полос поглощения в области $1800 - 1200 \text{ см}^{-1}$, то есть к образованию на поверхности карбонатно-карбоксилатных структур.

Группы полос в области $1570 - 1520 \text{ см}^{-1}$ и $1410 - 1350$ могут характеризовать различные карбоксилатные структуры типа:



Два других триплета в области $1780 - 1720 \text{ см}^{-1}$ и $1190 - 1125 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к различным структурам органического карбоната, в котором связь металла с кислородом приближается к ковалентной. Карбонатные и карбоксилатные структуры более термостабильны, чем карбонильные.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о возможности участия карбонатно-карбоксилатных структур в реакции окисления CO до CO_2 , причем предварительная обработка поверхности кислородом способствует более интенсивному их разрушению.

Восстановление катализатора водородом приводит к значительному уменьшению в нем содержания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образованию стехиометрического Fe_3O_4 .

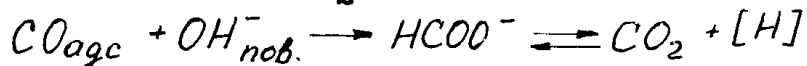
Взаимодействие окиси углерода с восстановленной в течение 3 часов при 400°C поверхностью образца привело к преимущественному образованию на поверхности карбонильных структур ($1920, 1965, 2015, 2050, 2095 \text{ см}^{-1}$).

Высокочастотная полоса 2095 см^{-1} может характеризовать субкарбонильные структуры $\text{Me}(\text{CO})_x$. Интенсивность этой полосы резко растет при нагревании. Уже при 100°C она превосходит интенсивность полосы поглощения 2015 см^{-1} , характеризующей линейную форму адсорбции CO.

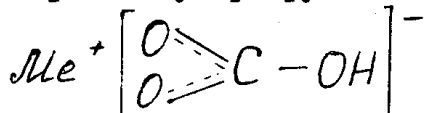
В исходном спектре восстановленного образца наблюдалось несколько полос поглощения, характеризующих OH-группы ($3745, 3680, 3620, 3545 \text{ см}^{-1}$).

Взаимодействие CO с поверхностными гидроксильными группами начинается только после 2 часового прогрева в атмосфере CO при 250°C . В этих условиях наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос поглощения, принадлежащих OH-группам, и появление полосы поглощения при 2350 см^{-1} , отвечающей газообразной CO_2 . Так как одновременно происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, характеризующих карбонильные структу-

ры, то вероятно, последние принимают участие в реакции с ОН-группами с образованием CO_2 .

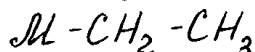


При взаимодействии CO с поверхностными ОН-группами кроме формиатных могут образовываться также бикарбонатные структуры, которые могут разрушаться с образованием CO_2 .

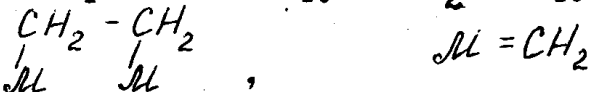


В случае взаимодействия CO с восстановленной поверхностью железо-хромового катализатора в спектрах наблюдалось появление полос поглощения, соответствующих колебаниям связей С-Н ($3060, 2920, 2860, 2820 \text{ см}^{-1}$) в насыщенных и ненасыщенных поверхностных структурах, что свидетельствует о взаимодействии CO с водородом, выделяющимся при разрушении формиатных и бикарбонатных структур.

Полосы поглощения при 2920 и 2855 см^{-1} хорошо согласуются с отнесением к антисимметричным и симметричным колебаниям групп CH_2 и CH_3 в насыщенных углеводородных структурах типа



Наблюдаемую в спектре полосу поглощения 3000 см^{-1} можно объяснить образованием группы CH_2 в структурах типа:



Испытание железо-хромового катализатора в синтезе из окиси углерода и водяного пара ($\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1, T = 250^\circ\text{C}, P = 50 \text{ атм.}$) подтвердило, что он высоко селективен по реакции конверсии и образования пентакарбонила железа, но обладает низкой избирательностью по реакции синтеза углеводородных структур.

Литература

1. Л.Литл. "Инфракрасные спектры адсорбированных молекул". М., "Мир", 1969.
2. Л.М.Роев, С.В.Батычко, М.Г.Русов. Теоретическая и экспериментальная химия, т.7, вып.2, Киев, 1971.
3. Л.Беллами. "Инфракрасные спектры сложных молекул". М., изд-во ИЛ, 1963.