

УДК 541.128:546.623-31:547.261:543.422.4

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ γ - Al_2O_3 НА ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА В ДМЭ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

© 2020 г. В. А. Матышак^{a, *}, В. А. Садыков^b, О. Н. Сильченкова^a, Г. И. Лин^c, **А. Я. Розовский^c**

^aФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^bФГБУН “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^cФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 01.07.2019 г.

Образцы оксида алюминия разного происхождения проявляют различную активность в реакции дегидратации метанола в диметиловый эфир (ДМЭ). Для выяснения причин различия в их активности проведено сравнительное исследование структурных (РФА, удельная поверхность, пористость), поверхностных (кислотность по Бренстеду и Льюису, гидроксильный покров) свойств образцов оксида алюминия. С помощью ИК-спектроскопии *in situ* показано, что в условиях реакции превращения метанола на поверхности образцов оксида алюминия существуют формиат, альдегидоподобный комплекс, мостиковая и линейная метоксигруппы в разном соотношении. Для всех образцов проведено сравнение реакционной способности обнаруженных поверхностных соединений. Найдено, что активность образцов в образовании ДМЭ коррелирует со скоростью превращения мостиковой метоксигруппы. В свою очередь скорость превращения мостиковой метоксигруппы определяется кислотностью мостиковых гидроксильных групп. Повышение кислотности приводит к увеличению прочности связи метоксигруппы с поверхностью и уменьшению скорости превращения ее в ДМЭ. Линейная метоксигруппа претерпевает окислительное превращение в формиатный и альдегидный поверхностные комплексы. Обсуждается природа окислительной способности поверхности оксида алюминия.

Ключевые слова: метанол, диметиловый эфир, Al_2O_3 , метокси группы

DOI: 10.31857/S0453881120010074

ВВЕДЕНИЕ

Метанол является одним из ключевых реагентов в синтезе различных соединений. Основные маршруты превращения метанола — синтез диметилового эфира (ДМЭ) [1–3], метилформиата (МФ) [4], формальдегида [5], а также получение углеводородов (моторные топлива).

Исследование процесса превращения метанола в ДМЭ на различных оксидных системах подробно анализируется в обзорной работе [6]. В качестве возможных интермедиатов рассматриваются, в частности, метоксильные группы $-\text{O}-\text{CH}_3$. Предполагается, например, что взаимодействие двух метоксигрупп приводит к появлению ДМЭ, а при реакции метоксигруппы с кислородом мо-

жет происходить образование формальдегида [7, 8]. В качестве промежуточных соединений в реакциях превращения метанола указываются также формиатные комплексы [9] и сложные комплексы, включающие в свой состав две метоксигруппы и гидроксильную группу поверхности [10]. Спектральные проявления упомянутых поверхностных комплексов суммированы в [11–18].

Ранее нами методом ИК-спектроскопии *in situ* были изучены превращения поверхностных соединений в системе метанол/ γ - Al_2O_3 [19]. Установлено, что в отсутствие метанола в газовой фазе диметиловый эфир (ДМЭ) образуется при взаимодействии двух мостиковых метоксигрупп, а в присутствии метанола — при взаимодействии метанола из газовой фазы с метоксигруппой на поверхности; линейные метоксигруппы превращаются в формиат и альдегид, являющиеся источниками CO_2 в газовой фазе.

Сокращения: ДМЭ — диметиловый эфир; МФ — метилформиат; ТПД — термопрограммируемая десорбция; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; п. п. — полоса поглощения; БКЦ — бренстедовские кислотные центры; ЛКЦ — льюисовские кислотные центры.

Таблица 1. Свойства образцов Al_2O_3

Образец №	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Кислотность по Льюису (ЭПР), $\text{spin}/\text{м}^2$	Кислотность по Льюису (адс. СО), $\text{мкмоль}/\text{г}$	Фазовый состав по данным РФА
1	247	0.35	2.2×10^{17}	Измерение не проводилось	γ - Al_2O_3 с примесью псевдобемита и бемита
2	227	0.66	1.9×10^{17}	2.9×10^{17}	γ - Al_2O_3 с примесью псевдобемита
3	170	Измерение не проводилось	Измерение не проводилось	Незначительна	γ - Al_2O_3
4	210	0.62	Измерение не проводилось	Измерение не проводилось	γ - Al_2O_3

Литературные данные [6–18] показывают, что комплексы, возникающие при реакции метанола с поверхностью оксидных катализаторов, достаточно хорошо охарактеризованы, изучена их роль в образовании продуктов реакции. Однако природа и свойства активных центров, определяющих скорость протекания процесса, остаются неизвестными.

В связи с этим основной целью настоящей работы было исследование влияния свойств поверхности образцов γ - Al_2O_3 разного генезиса на скорость образования и расходования промежуточных соединений и, следовательно, на скорость образования диметилового эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы оксида алюминия разного происхождения: образец № 1 (Щелковский катализаторный завод), образец № 2 (Саратовский нефтехимический комбинат), образец № 3 (прокаленный при 700°C Al_2O_3 “Диспепаль”), образец № 4 (Рязанский нефтеперерабатывающий завод). Рентгеновский анализ фазового состав образцов проводили на дифрактометре Дрон-3,5 (Россия) в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

В табл. 1 приведены результаты фазового анализа исходных образцов, которые свидетельствуют, что технологические процессы их получения несколько различаются. Перед проведением экспериментов образцы подвергали высокотемпературной обработке (450°C) в потоке инертного газа.

Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона в потоке гелия. Характеристики пористости исследовали методом ртутной порозиметрии. Кислотность поверхности образцов изучали с помощью термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД) и методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по адсорбции антрахинона согласно методике, аналогичной описанной в работе [20]. Данная методика использует способность молекулы антрахинона образовывать парамагнитный комплекс с координационно-ненасыщенными

катионами поверхности – льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ), антрахинон в этом комплексе играет роль донора. Дополнительные сведения о кислотности поверхности получали с помощью ИК-спектроскопии адсорбированной тест-молекулы СО на ИК-Фурье-спектрометре IFS-45 (“Brucker”, Германия) [21].

В табл. 1 суммированы некоторые характеристики исследуемых образцов. Измерения их каталитической активности в реакции дегидратации метанола в ДМЭ осуществляли с использованием проточной каталитической установки с металлическим реактором внутренним диаметром 11 мм и обогреваемыми газовыми линиями [22].

Спектрокинетические измерения в условиях реакции превращения метанола проводили по методике, аналогичной описанной в [23]. Экспериментальная установка включала ИК-Фурье-спектрометр Spectrum RX I FT-IR System (“Perkin Elmer”, США) или IFS-45 (“Brucker”, Германия), проточную обогреваемую кювету-реактор ($V = 1 \text{ см}^3$), блок подготовки газов, систему анализа продуктов и реагентов. В качестве реагентов использовали смесь 4% метанола в гелии, чистота He – 99.99%. Интенсивность полос поглощения (п. п.) в спектрах пропускания измеряли в единицах оптической плотности (А). Обычное число сканирований – 64, разрешение – 4 см^{-1} .

Образец в виде таблетки массой 20 мг и площадью 2 см^2 помещали в кювету, которая одновременно служила каталитическим проточным реактором. Перед измерениями образец обрабатывали в потоке инертного газа (He) при 450°C в течение часа, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (30 мл/мин).

Методика спектрокинетических исследований заключалась в одновременном измерении концентрации поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии *in situ* и скорости образования продуктов реакции хроматографическим методом в стационарном режиме протекания реакции превращения метанола или при исключении метанола из потока реакционной смеси.

Определение концентрации реагентов и продуктов реакции проводили с использованием хроматографа марки 3700 (“Хроматограф”, Россия) с обогреваемыми линиями, газом-носителем служил гелий. Анализ ДМЭ, метанола и метана осуществляли на колонке с фазой Porapak Q, пламенно-ионизационный детектор; анализ CO, H₂ и CO₂ — на колонках с фазами Молекулярные Сита 5А и Porapak Q, детектор по теплопроводности.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Стационарные измерения

На рис. 1 приведены зависимости конверсии метанола в ДМЭ от времени контакта при 240°C. Видно, что активность образца № 1 заметно меньше, чем у других образцов. Для выяснения причины такого различия сравнительные спектрокинетические измерения проводили для “активных” (№ 2 и № 3) и “неактивного” (№ 1) образцов. Для исследования окислительной способности поверхности также были получены данные для образца № 2 после предварительной обработки в водороде (Al₂O₃ № 2(H₂)).

На рис. 2 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в условиях превращения метанола на вышеуказанных образцах. В спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения формиатного (1593, 1392, 1373 см⁻¹) [15–17] и альдегидного (1318 см⁻¹) [19] комплексов. П. п. колебания связи С=О в альдегиде маскируется интенсивным поглощением формиатного комплекса. Подробно это обстоятельство было доказано в [19]. Отнесение полос поглощения к колебанию С–О в линейной (1185–1194 см⁻¹) и в мостиковой (1090–1105 см⁻¹) метоксигруппах выполнено на основе многочисленных литературных данных по адсорбции метанола на различных оксидных системах [9–12, 15, 17, 18], и на оксиде алюминия [19, 24–27]. В ИК-спектре метоксигруппы должны также проявляться деформационные С–Н-колебания метильных групп. Однако они малоинтенсивны и наблюдаются только при высокой концентрации метоксигрупп на поверхности. В нашем случае (рис. 2) можно заметить слабое поглощение симметричных и несимметричных С–Н-колебаний в интервале 1450–1470 см⁻¹.

В диапазоне 2800–3000 см⁻¹ присутствуют интенсивные п. п. 2941, 2841 и 2825 см⁻¹ и малоинтенсивные п. п. (плечи) при 2905 и 2890 см⁻¹ валентных С–Н-колебаний. В области валентных колебаний поверхностных ОН-групп наблюдается отрицательный пик при ~3720 см⁻¹ (для удобства эти спектры приведены на рис. 6). Отрицательная интенсивность п. п. в разностных спектрах означает, что при взаимодействии метанола с поверхностью гидроксильные группы расходуются. В дальнейшем концентрацию поверхностных комплексов оценивали по интенсивности п. п. 1593 см⁻¹ (формиат), 1318 см⁻¹ (альдегид), а

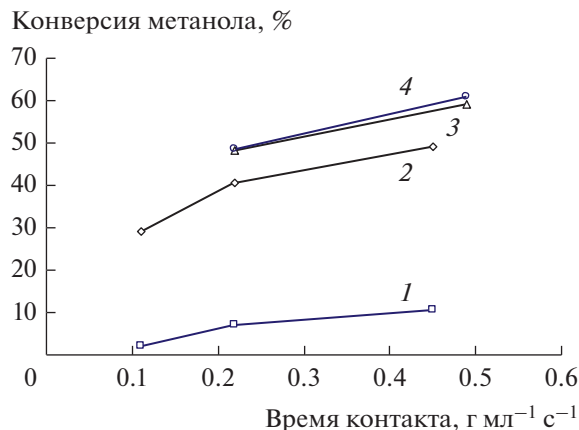


Рис. 1. Зависимости конверсии метанола от времени контакта при 240°C для образцов Al₂O₃ № 1 (1), № 2 (2), № 2(H₂) (3) и № 3 (4).

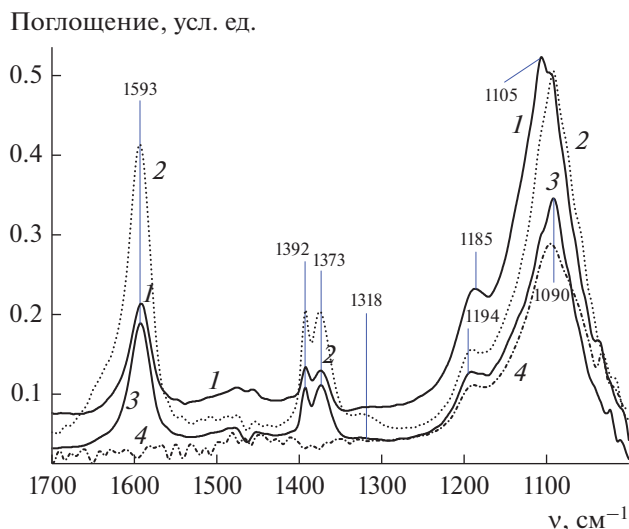


Рис. 2. Инфракрасные спектры в условиях реакции превращения метанола на образцах Al₂O₃ № 1 (1), № 2 (2), № 2(H₂) (3) и № 3 (4) при 240°C.

также по интенсивности п. п. мостиковой и линейной метоксигрупп.

Отметим, что частота колебания линейной метоксигруппы на образце № 1 примерно на 10 см⁻¹ ниже, а мостиковой метоксигруппы — выше, чем на остальных образцах.

Продуктами превращения метанола на Al₂O₃ разного генезиса являются ДМЭ и H₂O. При температуре выше 300°C наблюдается образование H₂, CO, CO₂ и CH₄, их суммарная концентрация не превышает ~0.6%. На рис. 3 приведены зависимости конверсии метанола от температуры опыта. Видно, что и в этих экспериментах активность образца № 1 заметно ниже. Заметим также, что обработка образца № 2 в водороде практически не влияет на конверсию метанола в ДМЭ.

На рис. 4а–4г представлены зависимости интенсивностей п. п. поверхностных соединений от тем-

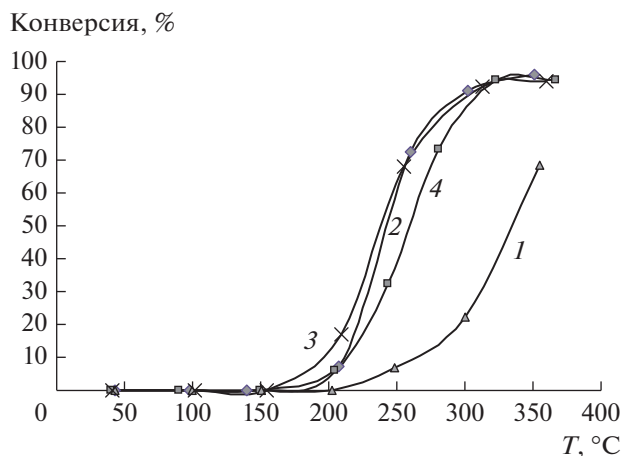


Рис. 3. Зависимости конверсии метанола от температуры для образцов Al_2O_3 № 1 (1), № 2 (2), № 2(H_2) (3) и № 3 (4).

пературы, измеренные в условиях, аналогичных тем, что были в опыте по конверсии. Видно, что интенсивность п. п. всех поверхностных комплексов проходит через максимум. Однако можно заметить, что температура начала падения интенсивности п. п. метоксигрупп (рис. 4а, 4б) соответствует температуре начала образования формиатных и альдегидных комплексов (рис. 4в, 4г).

Среди температурных зависимостей интенсивности п. п. мостиковой метоксигруппы (рис. 4б) выделяется зависимость для образца № 1, максимум на которой сдвинут в сторону высоких температур по сравнению с другими образцами. Отметим, что это различие температур максимумов коррелирует с разницей температур начала конверсии метанола в ДМЭ (рис. 3).

Температурные зависимости интенсивности п. п. линейной метоксигруппы (рис. 4а) примерно одинаковы для всех образцов за исключением образца № 3, для которого максимум сдвинут в сторону более высоких температур. По-видимому, этот сдвиг свидетельствует о пониженной реакционной способности линейной метоксигруппы, что коррелирует с повышением температуры начала появления формиатных (рис. 4в) и альдегидных (рис. 4г) комплексов на этом образце.

Отметим также, что на поверхности образца № 2 после обработки его в водороде формиатный комплекс присутствует в заметно меньших количествах (рис. 4в), а альдегидный комплекс не образуется вовсе (рис. 4г).

Нестационарные измерения

После установления стационарных значений концентрации поверхностных соединений в потоке 4% метанола в гелии и исключения метанола из реакционной смеси было проведено наблюдение за изменением в ИК-спектрах интенсивно-

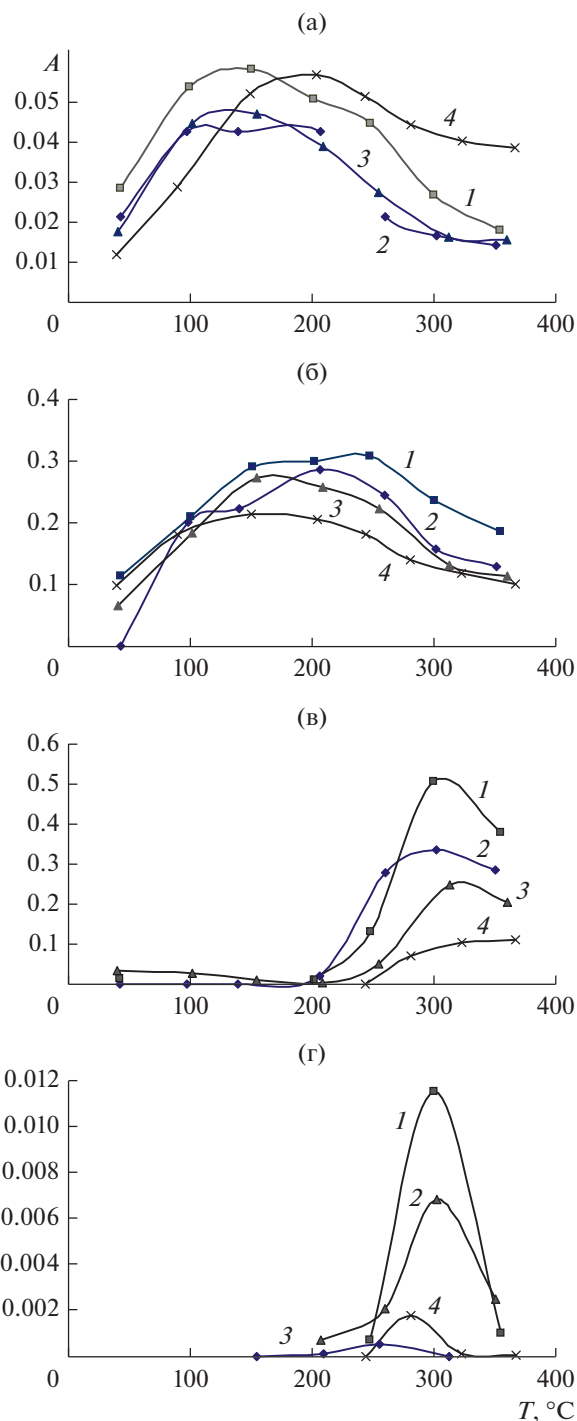


Рис. 4. Зависимости интенсивности п. п. поверхностных соединений от температуры для образцов Al_2O_3 № 1 (1), № 2 (2), № 2(H_2) (3) и № 3 (4): а – линейная метоксигруппа; б – мостиковая метоксигруппа; в – формиат; г – альдегидный комплекс.

сти п. п. формиата, мостиковой и линейной метоксигрупп.

На рис. 5а представлены зависимости изменения интенсивности п. п. мостиковой метоксигруппы от времени при разных температурах и

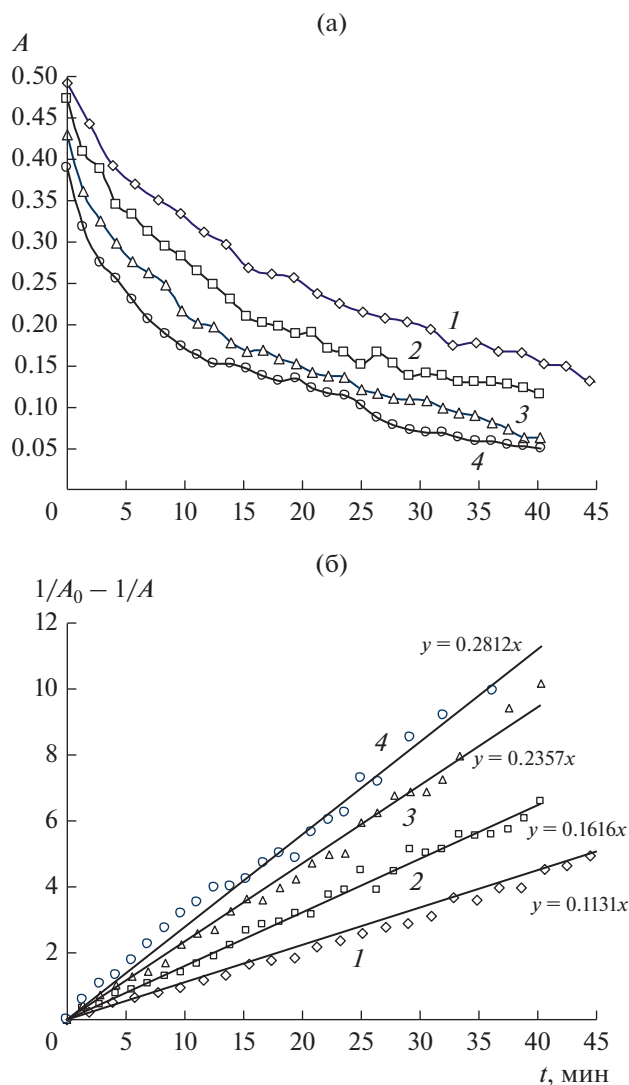


Рис. 5. Зависимости интенсивности п. п. мостиковой метоксигруппы от времени после выключения метанола из реакционного потока (а) и результат обработки полученных кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка (б) для образцов Al_2O_3 № 1 (1), № 2 (2), № 2(H_2) (3) и № 3 (4).

результаты обработки кинетических кривых. Полученные кинетические кривые позволяют определить эффективные константы, порядок процесса расходования поверхностных комплексов и величину энергии активации. Уравнение, описывающее изменение концентрации мостиковой метоксигруппы, имеет второй порядок (рис. 5б), в то время как порядок уравнения, описывающего изменение концентрации формиата и линейной метоксигруппы, близок к первому. В табл. 2 приведены соответствующие значения констант.

Видно, что константы скорости превращения метоксигрупп для образца Al_2O_3 № 1 примерно в полтора раза меньше, чем для других образцов при прочих равных условиях. Кроме того, для образцов, на поверхности которых не наблюдается

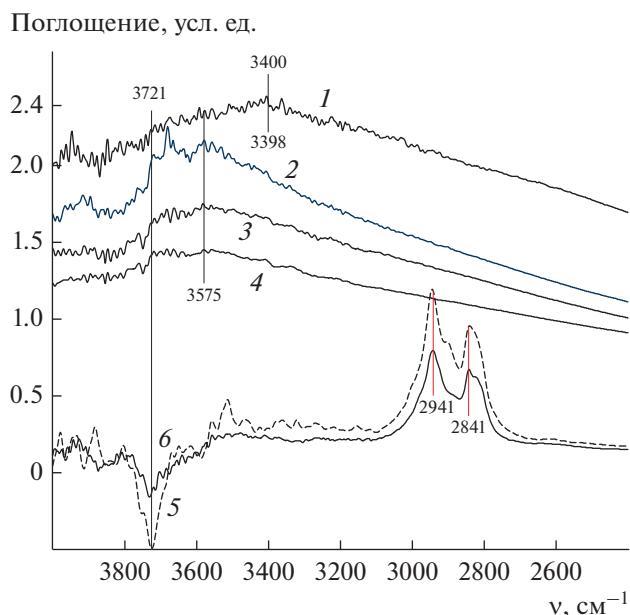


Рис. 6. Инфракрасные спектры гидроксильного покрова образцов Al_2O_3 № 1 (1), № 2 (2), № 2(H_2) (3) и № 3 (4). В нижней части рисунка приведены спектры, полученные после адсорбции метанола на образцах № 2 (5) и № 3 (6) при 240°C.

альдегидный комплекс, отмечается равенство константы скорости расходования линейной метоксигруппы и константы скорости образования формиатного комплекса (образцы Al_2O_3 № 1 и Al_2O_3 № 2(H_2)). Этот факт свидетельствует в пользу того, что формиатный комплекс образуется из линейной метоксигруппы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6 приведены спектры гидроксильного покрова разных образцов Al_2O_3 . Уровень шумов в этих спектрах достаточно высок. Связано это с тем, что промышленные образцы Al_2O_3 характеризуются сильным поглощением в области гидроксильных групп. Однако качественные выводы о состоянии разных образцов они сделать позволяют. В частности, спектры гидроксильных групп образцов оксида алюминия № 2 и № 3 характеризуются широкой интенсивной полосой водородно-связанных ОН-групп с максимумом при 3575 cm^{-1} и более слабыми высокочастотными полосами мостиковых (3720 cm^{-1}) ОН-групп [21]. Интенсивность полос поглощения терминальных ОН-групп (>3750 cm^{-1}) очень мала. Спектр гидроксильного покрова неактивного образца Al_2O_3 № 1 значительно отличается от других спектров наличием широкой интенсивной п. п. водородно-связанных ОН-групп при 3400 cm^{-1} . На ее фоне полосы мостиковых и терминальных ОН-групп практически не видны.

Таблица 2. Константы скорости превращения поверхностных соединений в условиях реакции дегидратации метанола

T , °C	Образование формиата (п. п. 1590 см^{-1})	Расходование линейной метоксигруппы (п. п. 1190 см^{-1})	Расходование мостиковой метоксигруппы (п. п. 1090 см^{-1})
	k , мин^{-1} ($n = 1$)	k , мин^{-1} ($n = 1$)*	k , мин^{-1} ($n = 2$)*
Al_2O_3 № 2			
210	0.036	0.082	0.19
240	0.072	0.125	0.24
260	0.078	0.157	0.34
280	—	—	0.40
Al_2O_3 № 2(H_2)			
206	0.07	0.084	0.18
240	0.086	0.115	0.24
260	—	0.18	0.30
280	—	0.20	0.36
Al_2O_3 № 1			
208	0.048	0.046	0.113
241	0.060	0.076	0.162
258	0.084	0.101	0.230
280	—	0.116	0.280

* Размерности констант скорости расходования метоксигрупп по первому и второму порядку в данном случае совпадают, поскольку поверхностные заполнения выражаются в безразмерных единицах (единицах оптической плотности). Прочерки означают, что при указанных температурах в спектрах отсутствуют соответствующие полосы поглощения.

Как уже было отмечено, интенсивность п. п. мостиковых групп существенно выше, чем таковая терминальных ОН-групп. В соответствии с представлениями о механизме образования метоксигрупп [19, 28] первые участвуют в формировании мостиковой метоксигруппы, вторые — линейной. В итоге (рис. 2) п. п. мостиковых метоксигрупп значительно интенсивнее п. п. линейной метоксигруппы. Участие гидроксильных групп в образовании метоксигрупп при взаимодействии метанола с поверхностью проявляется в спектрах в виде отрицательных пиков с частотами, характерными для гидроксильных групп, причем частоты этих пиков несколько различаются (спектры в нижней части рис. 6). Отметим, что интенсивность отрицательного поглощения коррелирует с интенсивностью поглощения на этих частотах в соответствующих спектрах водородносвязанных гидроксидов.

Различия в свойствах поверхности образцов проявляются и по отношению к адсорбции аммиака (рис. 7). Спектры термодесорбции аммиака

характеризуются наличием низко- и высокотемпературных пиков, связанных с адсорбцией аммиака на бренstedовских (БКЦ) и люисовских (ЛКЦ) кислотных центрах соответственно [21]. Можно видеть, что спектр образца Al_2O_3 № 1 отличается от спектров остальных образцов: пик, соответствующий адсорбции аммиака на БКЦ, интенсивнее, чем для других образцов, а его максимум примерно на 20°C сдвинут в сторону высоких температур (кривая 1). Кроме того, концентрация ЛКЦ для образца № 1 выше, чем для образца № 2 (табл. 1).

Таким образом, можно сформулировать различия в свойствах поверхности всех изученных оксидов алюминия: очевидно, из-за различия в свойствах исходного сырья и особенностей технологии приготовления кристаллиты “активных” и “неактивных” образцов Al_2O_3 ограничены кристаллическими плоскостями разного типа. В итоге на поверхности “неактивного” образца возрастает плотность расположения и кислотность поверхностных гидроксильных групп и, как следствие, увеличивается прочность связи иона аммония, а соответствующий пик десорбции аммиака сдвигается в сторону высоких температур [21].

Поскольку активация метанола с образованием метоксигрупп происходит с участием гидроксильных групп, то описанное изменение свойств гидроксильного покрова в значительной степени влияет на этот процесс: частота колебания мостиковой метоксигруппы повышается, а линейной метоксигруппы — понижается. Увеличение или уменьшение частоты колебания свидетельствует об изменении прочности связи метоксигрупп с поверхностью и, следовательно, их реакционной способности, о чем свидетельствуют значения констант скорости превращения, приведенные в табл. 2. Из этих данных видно, что скорость расходования метоксигрупп на Al_2O_3 № 1 ниже, чем для остальных образцов.

В соответствии с представлениями, развитыми нами ранее в [19, 28], взаимодействие между двумя мостиковыми метоксигруппами приводит к образованию диметилового эфира в газовой фазе. В присутствии в газовой фазе метанола наблюдается также его реакция с метоксигруппой на поверхности, которая дает главный вклад в процесс образования диметилового эфира.

Уменьшение константы расходования мостиковой метоксигруппы является главной причиной падения скорости образования диметилового эфира, поскольку остальные характеристики разных оксидов достаточно близки (удельная поверхность, диаметр и объем пор, табл. 1). Снижение реакционной способности мостиковой метоксигруппы на Al_2O_3 № 1 проявляется и в повышении температуры максимума на кривой за-

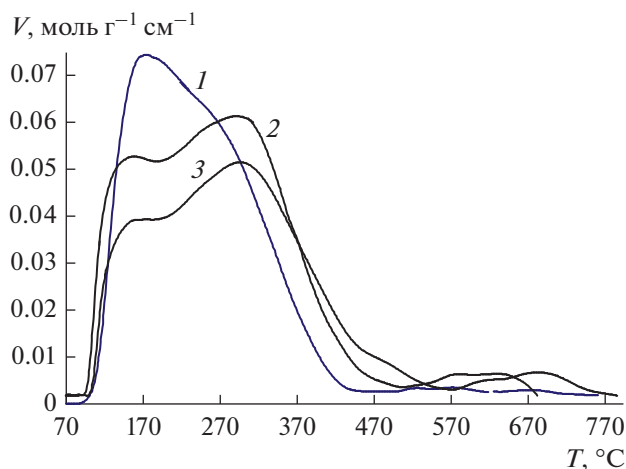


Рис. 7. Термодесорбционные спектры после адсорбции аммиака на образцах γ - Al_2O_3 № 1 (1), № 2 (2) и № 3 (3).

висимости концентрации этого комплекса от температуры (рис. 4б).

В соответствии с теми же представлениями [19, 28] линейная метоксигруппа участвует в десорбции с образованием метанола в газовой фазе, в превращении в формиат и альдегид, являющихся, в свою очередь, источниками CO_2 в газовой фазе. Участие какой-либо формы кислорода для формирования формиата и альдегида очевидно. Поскольку характеры кинетических кривых накопления этих комплексов на поверхности принципиально различаются [19], а оба комплекса получаются из метоксигрупп одного и того же типа, это означает, что природа кислорода, участвующего в образовании этих комплексов, различна. Данный факт может быть связан с наличием на поверхности Al_2O_3 разных форм адсорбированного кислорода. Роль молекулярных и атомарных форм поверхностного кислорода в образовании формиата подробно обсуждается в [29–31].

Другими словами, поверхность оксида алюминия до некоторой степени (нестационарно) обладает окислительными свойствами, причем для изученных нами образцов эти свойства различны, что проявляется в разной концентрации формиатных и альдегидных комплексов на их поверхности (рис. 4в, 4г) при прочих равных условиях. Дополнительным подтверждением наличия окислительных свойств является уменьшение интенсивности п. п., характерной для формиатного комплекса, и полное отсутствие п. п., соответствующей альдегидному комплексу, при проведении реакции на предварительно обработанном в потоке водорода (400°C , 1 ч) образце Al_2O_3 № 2 (H_2) (рис. 2, спектр 2, рис. 4г). Видно, что центры, на которых происходит адсорбция кислорода, способного окислить линейную метоксигруппу до альдегида, чрезвычайно чувствительны к восстановительной обработке оксида алюминия. После тренировки Al_2O_3 не только в водороде, но и в по-

токе газа, содержащего примесь углеводорода, в частности, метанола, в спектрах *in situ* полосы поглощения альдегидного комплекса не наблюдаются. На скорость образования диметилового эфира предварительная обработка не сказывается. Напомним, что при тренировке образцов в потоке Не активный кислород не удаляется.

Возможными центрами активации кислорода являются поверхностные дефекты оксида алюминия. О том, что на поверхности оксидных систем существует кислород, проявляющий необычные свойства, сообщается во многих работах. В частности, в [32, 33] приводятся сведения о наличии на поверхности цеолитных катализаторов (цеокар-2) прочносвязанного кислорода, который остается на поверхности при высокотемпературной обработке в инертной атмосфере и может быть удален лишь по реакции адсорбционного замещения при взаимодействии с H_2 , H_2O или CO_2 .

При 240°C на поверхности образца Al_2O_3 № 1 альдегидный комплекс отсутствует. Это обстоятельство позволяет сравнить константы скорости расходования линейной метоксигруппы и скорости образования формиата (в нашем случае такое сравнение возможно, поскольку в уравнения, описывающие и образование формиата, и расходование метоксигруппы, будет входить одна и та же концентрация метоксигрупп). Видно (табл. 2), что указанные константы хорошо совпадают и это доказывает, что источником образования формиата действительно является линейная метоксигруппа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что активность образцов в образовании ДМЭ коррелирует со скоростью превращения мостиковой метоксигруппы. В свою очередь скорость превращения мостиковой метоксигруппы определяется кислотностью мостиковых гидроксильных групп. Повышение кислотности приводит к увеличению прочности связи метоксигруппы с поверхностью и уменьшению скорости превращения ее в ДМЭ.

Линейная метоксигруппа претерпевает окислительное превращение в формиатный и альдегидный поверхностные комплексы. Окислительная способность поверхности оксида алюминия связана с атомарным и молекулярным кислородом, адсорбированным на дефектных местах поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема V.46.13, 0082-2014-0007, № AAAA-A18-118020890105-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vishwanathan M., Roh H.-S., Kim J.-N. // Catal. Lett. 2004. V. 96. P. 23.

2. *Tleimat-Manzalji R., Bianchi D., Pajonk G.M.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1993. V. 51. P. 29.
3. *Bianchi D., Chafik T., Khalfallah M., Teichner S.J.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. V. 123. P. 89.
4. *Sambeth J.E., Juan A., Gambaro L.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 118. P. 283.
5. *Sambeth J.E., Centeno M.A., Paul A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 161. P. 89.
6. *Bakhtiyari A., Rahimpour M.R.* *Methanol. Science and Engineering. Ch. 10. Methanol to Dimethyl ether.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. P. 281.
7. *Крылов О.В., Матышак В.А.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. Москва: Наука, 1996. 315 с.
8. *Матышак В.А., Хоменко Т.И., Лин Г.И., Завалишин И.Н., Розовский А.Я.* // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40. С. 269.
9. *Neophytides S.G., Marchi A.J., Froment G.F.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1992. V. 86. P. 45.
10. *Martin K.A., Zabransky R.F.* // *Appl. Spectrosc.* 1991. V. 45. P. 68.
11. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 241 с.
12. *Daturi M., Binet C., Lavalley J.-C., Galtayries A., Spoken R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 5717.
13. *Siokou A., Nix R.M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 6984.
14. *Novakova J., Kubelkova L., Dolysek Z.* // *J. Catal.* 1987. V. 108. P. 208.
15. *Lamotte J., Moravek V., Bensitel M., Lavalley J.C.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 36. P. 113.
16. *Knop-Gericke A., Havecker M., Schedel-Niedrig Th., Schlögl R.* // *Top. Catal.* 2000. V. 10. P. 187.
17. *Carley A.P., Owens A.W., Rajumon M.K., Roberts M.W., Jackson S.D.* // *Catal. Lett.* 1996. V. 37. P. 79.
18. *Ueno A., Onishi T., Tamaru K.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 3585.
19. *Матышак В.А., Березина Л.А., Сильченкова О.Н., Третьяков В.Ф., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. С. 120.
20. *Pushkar Y.N., Parenago O.O., Fionov A.V., Lunina E.V.* // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1999. V. 158. P. 179.
21. *Паукштис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
22. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Бондаренко Г.Н., Воллина Э.А., Костина Ю.В., Яшина О.В., Барабанов В.Г., Корнилов В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 8. С. 1435.
23. *Matyshak V.A., Krylov O.V.* // *Catal. Today.* 1996. V. 25. P. 1.
24. *Малахова И.В., Ермолаев В.К., Данилова И.Г.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. С. 587.
25. *Alekseev A.V., Lopatin Yu.N., Tsyganenko A.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1974. V. 1. P. 443.
26. *Busca G., Rossi P.F., Lorenzelli V.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 5433.
27. *DeVito D.A., Giaroni F., Kiwi-Minsker L.* // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 469. P. 7.
28. *Березина Л.А., Матышак В.А., Корчак В.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. С. 806.
29. *Matsushima T., White J.* // *J. Catal.* 1976. V. 44. P. 183.
30. *Herd A.C., Onishi T., Tamaru K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1974. V. 47. P. 575.
31. *Yamashita K., Naito S., Tamaru K.* // *J. Catal.* 1985. V. 94. P. 353.
32. *Вишневецкая М.В., Тактарова Г.Н., Топчиева К.В.* // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. С. 1271.
33. *Вишневецкая М.В., Тактарова Г.Н., Топчиева К.В.* // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. С. 1272.

Effect of Active Centers of γ - Al_2O_3 -Based Catalysts in the Conversion of Methanol to DME According to in Situ IR-Spectroscopic Data

V. A. Matyshak^{1,*}, V. A. Sadykov², O. N. Silchenkova¹, G. I. Lin³, and A. Ya. Rozovskii³

¹Semeonov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, ul. Kossygina, 4, Moscow, 119991 Russia

²Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis SB RAS", Prospekt Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

Received February 18, 2019; revised June 6, 2019; accepted July 1, 2019

Aluminium oxide samples of varying genesis show different activity in reaction of methanol dehydration to dimethyl ether. We carried out the comparative studies of structural (XRD, BET, porosity) and surface (Brønsted and Lewis acidity, hydroxyl coverage) characteristics of samples to elucidate the reasons of differences in samples activity. The presence of formates, aldehyde complexes, bridging and terminal methoxy groups coexisting on the surface of aluminium oxide samples under reaction conditions was shown from by IR-spectroscopy in situ. For all samples, comparison of reactivity on capacity and coverage of identified surface compounds discovered was carried out. Samples activity in the reaction of DME formation was shown to correlate with the rate of bridging methoxy group transformation, which depends on acidity of bridging hydroxyls. Increasing of acidity leads to increasing of the methoxy group bonding strength with the surface and decreasing the rate of methoxy group its transformation to DME. During the reaction the linear methoxy group is transformed to formate and to aldehyde surface complexes. The nature of the oxidizing ability of the aluminum oxide surface is discussed.

Keywords: hydrogen production, methanol, Al_2O_3 , FTIRS, spectrokinetic studies, intermediates