

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН**

*На правах рукописи*

**Субботина Ирина Рудольфовна**

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА  
ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КИСЛОТНЫХ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

**Научный консультант:** академик  
**Казанский Владимир Борисович**

**Официальные оппоненты:** член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
**Анаников Валентин Павлович**

член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
**Бухтияров Валерий Иванович**

доктор химических наук, профессор  
**Третьяков Валентин Филиппович**

**Ведущая организация:** **Санкт–Петербургский  
Государственный Университет**

Защита состоится 9 ноября 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 при Учреждении Российской Академии Наук Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан « 8 » октября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

\_\_\_\_\_ О.Л. Елисеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Установление механизма гетерогенно-каталитических реакций, протекающих с участием углеводов, является центральной проблемой углеводородного катализа. Одним из важнейших направлений этих исследований является разработка новых подходов к получению информации о характере активации молекул на поверхности твердых тел, а также выявление факторов, которые тесно связаны с механизмом соответствующих элементарных стадий каталитических реакций и которые можно было бы использовать в качестве критерия реакционной способности адсорбированных углеводородных реагентов. Для изучения этих вопросов в настоящей работе рассмотрены важные аспекты кислотного и кислотно-основного гетерогенного катализа, который играет существенную роль в химическом производстве и в превращениях углеводородных соединений. Особого внимания заслуживает механизм превращения легких алканов, содержащихся в больших количествах в природном и попутном газе, в такие ценные химические продукты, как олефиновые и ароматические углеводороды. Исследование активации углеводородных молекул на кислотных поверхностях гетерогенных катализаторов является актуальным не только с точки зрения фундаментальной науки, но и представляет большой практический интерес для многих промышленных процессов, протекающих с участием углеводов.

Одним из широко распространенных методов исследования активации адсорбированных углеводов и природы активных центров гетерогенных катализаторов является метод ИК-спектроскопии. Традиционно для этой цели используют величины низкочастотных сдвигов полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных молекул. Они отражают изменение силовых постоянных химических связей молекул при адсорбции на поверхности гетерогенного катализатора. Это позволяет судить о величине ослабления той или иной химической связи, вызванной адсорбцией. Такой подход не вызывает возражений, однако причины ослабления химических связей не всегда ясны.

Для кислотного и кислотно-основного катализа основным источником активации углеводов является поляризация адсорбированных молекул, которая происходит в результате присоединения протонов к исходным молекулам или при адсорбции молекул на кислотно-основных парах. Однако данные о

поляризации химических связей в адсорбированных углеводородах не могут быть получены, исходя только из сдвигов частот колебаний химических связей и изменений силовых постоянных, связанных с этими сдвигами. Это приводит к необходимости разработки новых методологических приемов и подходов для исследований кислотно-каталитических реакций.

Для изучения механизма активации молекул углеводородов на кислотных катализаторах в настоящей работе в качестве основного параметра рассматриваются интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов. Согласно классической электродинамике, любое перемещение атомов в многоатомной системе, приводящее к изменению дипольного момента, связано с поглощением или испусканием световой энергии. При этом интенсивности колебательных полос поглощения  $I \sim (\partial\mu/\partial q)^2$  пропорциональны квадрату производной дипольного момента молекулы ( $\mu$ ) по нормальной координате ( $q$ ), соответствующей данному колебанию. Из этого следует, что интенсивности ИК полос поглощения непосредственно связаны с поляризацией химических связей при их растяжении, сокращении или изменении валентных углов при деформационных колебаниях, то есть при изменении нормальных координат молекулы. Указанные параметры входят и в координаты реакций каталитических превращений. Можно считать, что *на начальной стадии кислотно-каталитического превращения (то есть на этапе активированной адсорбции) нормальные колебания, при которых происходит наибольшее изменение поляризации химических связей, представляют собой движение по координате реакции.*

Следует полагать, что интенсивности колебательных полос поглощения являются лучшим критерием химической активации адсорбированных молекул углеводородов, участвующих в кислотно-каталитических реакциях, чем низкочастотные сдвиги этих полос. Если же низкочастотные сдвиги ИК полос поглощения молекул сопровождаются при адсорбции также увеличением их интенсивностей, то можно утверждать, что ослабление химических связей происходит в результате их поляризации при взаимодействии с активными центрами катализатора. Такой подход позволяет получить прямую ИК-спектроскопическую информацию о характере адсорбции и механизме активации углеводородных молекул при их взаимодействии, в частности, с кислотными ОН-группами или кислотно-основными парами цеолитов и оксидов металлов.

Несмотря на привлекательность такого подхода, интенсивности колебательных полос поглощения адсорбированных углеводородов в изучении активации химических связей практически не использовались. В большинстве случаев они применялись лишь для количественного определения концентрации различных промежуточных или конечных продуктов каталитических реакций.

В настоящей работе предлагаются новые, теоретически обоснованные подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма гетерогенных кислотно-каталитических реакций, а также активации и реакционной способности адсорбированных углеводородов, основанные на анализе интенсивностей ИК полос поглощения. Это открывает широкие перспективы в создании научных основ прогнозирования каталитических свойств и разработке критериев научного подбора катализаторов. Рассмотренные в диссертации вопросы являются актуальными как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

### **Цели и задачи работы.**

Целями данной работы являются:

- Разработка новых подходов к исследованию механизмов гетерогенных кислотно-каталитических реакций с использованием ИК-спектроскопии. Расширение возможностей метода ИК-спектроскопии с привлечением для таких исследований значений интенсивностей полос поглощения адсорбированных углеводородов в дополнение к величинам низкочастотных сдвигов этих полос.
- Развитие экспериментальных возможностей использования интенсивностей ИК полос поглощения для исследования активации химических связей и реакционной способности адсорбированных углеводородов. Использование величин *относительных* и *абсолютных* интенсивностей ИК полос поглощения в качестве *количественных* параметров активации химических связей, вызванной поляризацией, и как *количественной* меры для оценки силы кислотных центров гетерогенных катализаторов.
- Использование нового подхода для установления механизма ряда важных каталитических реакций с участием углеводородов на цеолитных катализаторах, в частности, дегидрирования и ароматизации легких алканов, олигомеризации этилена и пропилена, дециклизации циклопропана.

Для достижения указанных целей решались следующие задачи:

1. Получение экспериментальных доказательств существования корреляции между интенсивностями ИК полос поглощения адсорбированных молекул углеводородов и их поляризацией, химической активацией и реакционной способностью.
2. Разработка экспериментальных приемов и специальных методик для исследования механизмов кислотно-каталитических гетерогенных реакций на основе комплексного применения ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, ИК-спектроскопии на просвет и квантовой химии.
3. Расширение спектральной области исследования ИК-спектров адсорбированных углеводородов в области составных частот колебаний для изучения концертных механизмов кислотно-каталитических реакций, в которых участвуют одновременно несколько химических связей.
4. Изучение методами ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов природы активных центров и реакционной способности восстановленного и окисленного галлия в цеолите Ga/ZSM-5 и катионов цинка в цеолите Zn/ZSM-5. Проведение сравнительного исследования механизма реакции ароматизации легких алканов на катализаторах Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 с привлечением нового подхода, основанного на использовании интенсивностей ИК полос поглощения адсорбированных углеводородов.
5. Разработка спектрального метода тестирования катализаторов кислотного типа для научного прогнозирования их реакционной способности в реакции дегидрировании алканов, предложение практических рекомендаций по подбору эффективных катализаторов для этого процесса.

**Научная новизна** работы может быть сформулирована в виде следующих основных положений.

Разработаны новые подходы к исследованию механизмов гетерогенных кислотно-каталитических реакций превращения углеводородов на кислотных и кислотно-основных катализаторах с помощью ИК-спектроскопии. Расширены возможности метода колебательной спектроскопии адсорбированных молекул углеводородов для изучения их активации и реакционной способности с привлечением интенсивностей полос поглощения.

Разработаны методические и экспериментальные приемы для изучения кислотно-каталитических гетерогенных реакций с участием углеводородов и активных центров кислотных и кислотно-основных катализаторов с использованием комплексного подхода с привлечением ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, ИК-спектроскопии на пропускание и квантово-химических расчетов.

Впервые на примере широкого круга углеводородных соединений, кислотных и кислотно-основных реакций и катализаторов экспериментально показано наличие корреляции между *абсолютными* и *относительными* интенсивностями полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных углеводородных молекул и их химической активацией и реакционной способностью. Продемонстрированы новые возможности наблюдения за избирательной активацией по различным связям и колебаниям в адсорбированных углеводородах для углубленного понимания направленности кислотно-каталитических превращений этих молекул.

Впервые обнаружено явление анизотропии поляризуемости по колебательным координатам при адсорбции углеводородов на активных центрах кислотных катализаторов. Установлено, что *абсолютные* интенсивности полос поглощения различных колебаний адсорбированных углеводородов могут как увеличиваться, так и уменьшаться, по сравнению с аналогичными величинами для свободных молекул. Показано, что при адсорбции углеводородов абсолютные интенсивности полос поглощения колебаний наиболее поляризованных связей могут превосходить аналогичные величины для молекул в газовой фазе.

Впервые предложено использовать величины *абсолютных* или *относительных* интенсивностей ИК полос поглощения наиболее сильно поляризованных связей адсорбированных молекул углеводородов в качестве *количественной меры* для оценки силы кислотных центров. Показано, что для тестирования льюисовских кислотных центров удобно использовать величину относительной интенсивности от низкочастотной полосы поглощения наиболее сильно поляризованного первоначально симметричного С-Н колебания в ИК-спектрах адсорбированных легких алканов. Установлено, что ее значение увеличивается для следующих последовательностей катионов и цеолитов:  $H^+ < Na^+ < Ba^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Mo^{\delta+}$  и  $Y < \text{Морденит} \approx \text{ZSM-5}$ .

Впервые предложен простой способ прогнозирования реакционной способности гетерогенных катализаторов кислотного-основного типа в гетеролитической диссоциации и дегидрировании алканов, основанный на анализе интенсивностей и низкочастотных сдвигов полос поглощения С-Н колебаний адсорбированного этана в качестве зондовой молекулы. На основании найденных эмпирических закономерностей даны практические рекомендации для подбора эффективных катализаторов для дегидрирования алканов.

Впервые показано, что для сложных концертных механизмов реакций с участием сразу нескольких химических связей адсорбированных молекул углеводородов в качестве индекса реакционной способности могут использоваться не только интенсивности ИК полос поглощения от основных валентных колебаний, но также и от составных колебаний, которые наиболее сильно вовлечены в соответствующие элементарные стадии каталитической реакции.

Впервые методом ИК-спектроскопии получены прямые экспериментальные данные, позволившие установить механизмы некоторых важных каталитических реакций, протекающих на цеолитных катализаторах, таких как дегидрирование легких алканов, олигомеризация этилена и пропилена, дециклизация циклопропана.

Впервые методами ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов детально исследованы природа активных центров и реакционная способность галлия в цеолите Ga/ZSM-5, как после восстановительной, так и после окислительной обработки. Впервые показано, что катионы  $Ga^+$  способны диссоциативно адсорбировать молекулярный водород и алканы по реакции окислительного присоединения.

Впервые методом ИК-спектроскопии проведено сравнительное изучение механизма образования ароматических углеводородов из легких алканов на цеолитах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 с применением нового подхода, основанного на использовании интенсивностей ИК полос поглощения адсорбированных молекул углеводородов. Для этого детально рассмотрены элементарные стадии реакции и структура образующихся интермедиатов. Установлено, что ароматизация легких алканов на этих катализаторах протекает по двум различным механизмам.

### **Научное и практическое значение работы**

Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в разработку нового направления в использовании ИК-спектроскопии для исследования



механизмов кислотно-каталитических гетерогенных реакций, свойств кислотных гетерогенных катализаторов и реакционной способности адсорбированных углеводородов, основанного на анализе интенсивностей ИК полос поглощения в адсорбционных комплексах углеводород-катализатор.

Выводы работы, сделанные на основании экспериментальных и теоретических исследований, носят не только фундаментальный характер, но и затрагивают важные аспекты практического катализа углеводородов. Разработанные теоретические основы и методологические приемы спектрального исследования гетерогенных катализаторов кислотного и кислотно-основного типа позволяют использовать их другими исследователями для изучения кислотно-каталитических реакций и кислотных катализаторов превращений углеводородов. Практическое значение работы состоит в том, что полученные сведения, закономерности и выводы могут быть использованы для создания научных критериев подбора эффективных промышленных гетерогенных катализаторов и прогнозирования их каталитических свойств.

### **Апробация работы**

Результаты проведенных исследований были представлены на ряде российских и международных конференций: 7-й Европейский конгресс по катализу (София, Болгария, 2005 г.); Гордоновская научно-исследовательская конференция по катализу (Нью-Лондон, США, 2006 г.); VII Российская конференция "Механизмы каталитических реакций" (Санкт-Петербург, 2006 г.); Симпозиум по физической химии общества им. Бунзена (Грац, Австрия, 2007 г.); Российско-немецкий семинар по катализу (Новосибирск, 2007 г.); 40-й Немецкий симпозиум по катализу (Веймар, Германия, 2007 г.); 4-я Международная конференция Федерации европейских цеолитных обществ (Париж, Франция, 2008 г.); 5-я Всероссийская цеолитная конференция (Звенигород, 2008 г.); 14-й Международный конгресс по катализу (Сеул, Корея, 2008 г.); 21-й Ежегодный Национальный американский Конгресс (Сан-Франциско, США, 2009 г.); 6-й Международный конгресс по катализу кислотами и основаниями (Генуя, Италия, 2009 г.); VIII Международная конференция "Механизмы каталитических реакций" (Новосибирск, 2009 г.); Международная конференция по органической нанофотонике (Санкт-Петербург, 2009 г.), 16-я Международная цеолитная конференция (Сорренто, Италия, 2010 г.).

## **Публикации**

По материалам диссертации опубликованы 17 статей в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ для публикации материалов диссертации на соискание ученой степени доктора наук, и 16 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

## **Личный вклад автора**

Включенные в диссертацию экспериментальные и расчетные данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автору принадлежит постановка задач и планирование экспериментальных и теоретических подходов к их решению, анализ и интерпретация полученных результатов.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Каждая из глав с I по IV начинается с литературного обзора, в котором проводится анализ литературных данных о современном состоянии исследований, имеющих отношение к представленным в диссертации и обсуждаемым экспериментальным результатам.

Во введении отражены актуальность представленного направления исследований, цели и задачи, новизна, научная и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлены результаты изучения адсорбции легких алканов на цеолитных катализаторах и оксиде галлия. Проведен анализ изменения относительных интенсивностей полос поглощения (п.п.) различных валентных С-Н колебаний в зависимости от катализатора. Продемонстрирована возможность использования относительных интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов для оценки силы льюисовских кислотных центров. Показана связь относительных интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов с активацией и дегидрированием. Предложена методика для прогнозирования реакционной способности катализаторов в реакции дегидрирования, основанная на рассмотрении низкочастотных сдвигов и относительных интенсивностей п.п. С-Н колебаний в спектре адсорбированного этана в качестве тестовой молекулы. Приведены результаты исследования

адсорбции алканов на Н-формах цеолитов, проведен анализ п.п. возмущенных О-Н групп цеолитов для оценки их брэнстедовской кислотности.

Во второй главе диссертации представлены результаты вычисления *абсолютных* интенсивностей п.п. молекул этана и пропилена, адсорбированных на различных катионных формах цеолита Y, с применением метода ИК-спектроскопии на пропускание и одновременных волнометрических измерений. Проведен анализ изменения величин абсолютных интенсивностей п.п. при адсорбции молекул углеводородов на кислотные центры разной силы и проведено сравнение этих величин с соответствующими величинами интенсивностей п.п. молекул в газовой фазе. Приведены расчеты абсолютных интенсивностей п.п. С-Н колебаний адсорбированных молекул метана и этана методом квантовой химии.

В третьей главе представлены данные исследования относительных интенсивностей п.п. от составных колебаний при изучении сложных концертных механизмов реакций, в которых оказываются вовлеченными в реакцию одновременно несколько химических связей, в частности, на примере реакций олигомеризации этилена и дециклизации циклопропана на цеолитных катализаторах.

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследования методами ИК-спектроскопии диффузного рассеяния с привлечением квантово-химических расчетов природы активных центров и химических свойств галлия в восстановленных и окисленных образцах Ga/ZSM-5, изучено взаимодействие катионов цинка в Zn/ZSM-5 с легкими алканами и олефинами. Рассмотрены элементарные стадии реакции ароматизации и структура образующихся интермедиатов в процессе превращения алканов на Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5. Даны практические рекомендации по подбору оптимальных катализаторов Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 для ароматизации легких алканов и условий проведения этой реакции.

Пятая глава диссертации является методической частью работы. В ней приведены основные методики приготовления образцов, их физико-химических исследований и методики проведения эксперимента. Описаны также методики вычисления абсолютных интенсивностей ИК п.п. адсорбированных углеводородов и проведения квантово-химических расчетов.

Работа изложена на 349 страницах и включает 21 таблицу, 91 рисунок и список цитируемой литературы из 301 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава I. Адсорбция и активация легких алканов на цеолитных и металл-оксидных катализаторах

Цеолиты и оксиды металлов широко используются в процессах дегидрирования алканов. Информация о природе и свойствах активных центров этих катализаторов может быть получена методом ИК-спектроскопии путем адсорбции на них так называемых молекулярных зондов. При этом использование самих молекул алканов, являющихся участниками каталитических превращений, в качестве зондовых является особенно привлекательным. Анализ их ИК-спектров позволил бы получать информацию как о силе активных центров, так и о вызванной адсорбцией активации химических связей в самой молекуле углеводорода. В литературе имеются результаты успешного применения метана в качестве тестовой молекулы для исследования силы льюисовских кислотных центров и их локализации в кристаллической решетке цеолита. Экспериментальные исследования адсорбции метана все же ограничены. Из-за слабой адсорбции метана регистрацию ИК-спектров обычно проводят при отрицательных температурах или высоких давлениях газа. Поэтому в настоящей работе было проведено изучение методом ИК-спектроскопии адсорбции более тяжелых молекул – этана и пропана. Более сильная адсорбция этих молекул, по сравнению с метаном, позволяет изучать специфическое взаимодействие их с активными центрами цеолита при комнатной температуре и низких давлениях газов.

Было исследовано влияние на поляризацию легких алканов (метан, этан, пропан) их адсорбции на различных цеолитных катализаторах, в частности, на водородных и Na-, Ba-, Ca-, Mg-, Zn- и Mo- формах цеолита ZSM-5, цеолита Y и морденита (Mord). Исследованием был охвачен широкий круг реагентов и катализаторов, что позволило сделать выводы, имеющие общее значение.

#### *Использование относительных интенсивностей полос поглощения валентных С-Н колебаний в ИК-спектрах адсорбированных молекул легких алканов для оценки кислотной силы активных центров*

Анализ ИК-спектров показывает, что адсорбция легких алканов на катионных или водородных формах цеолитов приводит не только к появлению новых полос поглощения от неактивных в газовой фазе колебаний С-Н связей и низкочастотным

сдвигам их максимумов, но и к существенному изменению в соотношении интенсивностей п.п. от различных С-Н колебаний адсорбированных молекул.

В случае адсорбции легких алканов на водородных формах цеолитов образуются слабые адсорбционные комплексы, которые быстро разрушаются вакуумированием катализаторов при комнатной температуре. При этом замечено, что при адсорбции одного и того же алкана на разных образцах цеолитов вид спектров адсорбированных молекул в области С-Н колебаний мало меняется, а положение максимумов п.п. и соотношение между их интенсивностями практически не зависят от природы цеолита. Это свидетельствует о том, что сила брэнстедовского кислотного центра, на котором происходит адсорбция алкана, слабо влияет на валентные С-Н колебания адсорбированной молекулы и поляризацию этих колебаний. В то же время при адсорбции легких алканов на водородных формах цеолитов наблюдаются низкочастотные сдвиги п.п. кислотных ОН групп, величина которых составляет несколько десятков сантиметров и зависит как от силы кислотного центра, так и от величины молекулы алкана. Данный факт свидетельствует о том, что при адсорбции алкана наибольшему влиянию под действием возмущений в комплексе с адсорбированным углеводородом подвержены колебания связи О-Н катализатора.

При адсорбции углеводородов на катионных формах цеолитов обнаружено, что наиболее чувствительной к влиянию катиона и типа цеолита оказывается низкочастотная п.п. С-Н колебания в ИК-спектре. В зависимости от природы адсорбента, наблюдаются как значительные сдвиги этой полосы в низкочастотную область, так и увеличение ее относительной интенсивности. Наиболее отчетливо указанный эффект проявляется при адсорбции алканов на двухвалентных катионах. Эта полоса для всех исследуемых алканов принадлежит первоначально симметричным валентным С-Н колебаниям, которые запрещены для молекул метана и этана, находящихся в газовой фазе. Для других более высокочастотных п.п. от асимметричных С-Н колебаний каких-либо существенных изменений в соотношении их интенсивностей или сдвигов частот в зависимости от адсорбента обнаружено не было.

В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены спектры этана, адсорбированного на различных катионных формах морденита. Если в случае катионов одновалентного натрия интенсивности п.п. от различных С-Н колебаний соизмеримы по величине, то для катионов двухвалентного цинка относительная

интенсивность п.п. первоначально полностью симметричного С-Н колебания возрастает настолько сильно, что становится на порядок интенсивнее п.п. от остальных асимметричных колебаний.

Полученные данные свидетельствуют об эффекте анизотропии поляризуемости различных валентных С-Н колебаний адсорбированного алкана. Это выражается в том, что при адсорбции углеводорода на различных кислотных центрах катализатора относительные интенсивности одних п.п. С-Н колебаний увеличиваются, а других – уменьшаются. Этот эффект является общим явлением для широкого круга катионных форм различных цеолитов.

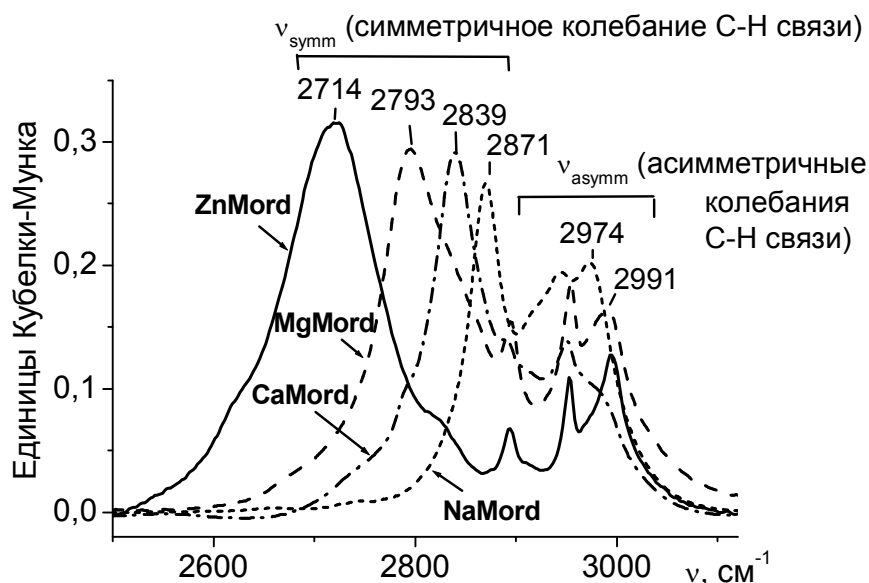


Рис. 1. Влияние природы катиона на соотношение интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний  $C_2H_6$ , адсорбированного на мордените, модифицированном катионами  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Спектры измерены при 300 К.

Результаты исследований показывают, что относительные интенсивности низкочастотных п.п. С-Н колебаний алкана, адсорбированного на катионных формах цеолитов, (то есть их доля в суммарной интенсивности п.п. всех С-Н колебаний углеводородной молекулы) возрастают в следующей последовательности:  $H^+ < Na^+ < Ba^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Mo^{\delta+}$ . Наблюдаемую корреляцию для катионов нельзя объяснить только увеличением их эффективного заряда. Например, в случае катиона  $Zn^{2+}$  его ионный радиус больше, чем для  $Mg^{2+}$ , и, следовательно, эффективный заряд меньше, но в то же время при адсорбции этана на катионе  $Zn^{2+}$  наблюдается максимальный сдвиг и увеличение относительной интенсивности низкочастотной п.п. Для понимания влияния того или иного катиона на интенсивности п.п. валентных С-Н колебаний адсорбированного алкана следует учитывать также и другие факторы, в частности,

электронную структуру катионов, возможность ковалентного связывания адсорбированных молекул, влияния электростатического поля решетки цеолита.

Из наблюдения за относительными интенсивностями низкочастотных п.п. колебаний С-Н связи при адсорбции молекул на одних и тех же катионах, локализованных в разных цеолитах, можно заключить, что поляризующая способность катионов также зависит и от природы цеолита. Для одинаковых катионов она возрастает в следующей последовательности: Y < Mord ≈ ZSM-5. Это, по-видимому, связано с геометрией адсорбционных центров и с различным распределением атомов алюминия в решетке цеолитов. Так, в цеолите ZSM-5 уменьшение числа пространственно разделенных друг от друга алюмооксидных тетраэдров приводит к ослаблению экранирования катионов основным кислородом, входящим в координационную сферу тетраэдра, и увеличению их поляризующей силы.

Таким образом, специфическое взаимодействие с катионами приводит к поляризации адсорбированных молекул алканов, и проявляется в изменении распределения относительных интенсивностей п.п. С-Н колебаний. На основании полученных результатов можно заключить, что наблюдение за низкочастотным сдвигом низкочастотной п.п. от первоначально симметричного С-Н колебания алкана и за изменением ее относительной интенсивности может дать информацию о природе и свойствах кислотно-основных центров цеолитов и поляризации С-Н связей в адсорбированном углеводороде. Благодаря этому, легкие алканы можно использовать в качестве молекулярных зондов для характеристики этих центров.

***Связь относительных интенсивностей ИК полос поглощения валентных С-Н колебаний с активацией и дегидрированием адсорбированных алканов***

Первой стадией превращений алканов на кислотно–основных парах является гетеролитическая диссоциативная адсорбция углеводородов с отщеплением протонов и образованием связанных с льюисовскими кислотными центрами отрицательно заряженных углеводородных фрагментов:



Активация исходных молекул в результате поляризации химических связей непосредственно связана в этом случае с интенсивностью соответствующих

колебательных п.п. В случае дегидрирования легких алканов на начальной стадии вовлеченными в реакцию оказываются валентные С-Н колебания адсорбированного углеводорода при их растяжении, приводящем к последующему разрыву одной из связей. Наблюдаемые в ИК-спектре адсорбированных алканов аномально высокие интенсивности низкочастотных п.п. С-Н колебаний свидетельствуют о том, что последующий нагрев катализатора приведет к гетеролитической диссоциации молекул углеводородов. Следовательно, появляется возможность использовать относительные интенсивности п.п. валентных С-Н колебаний в качестве критерия химической активации и реакционной способности молекул алканов, адсорбированных на кислотно-основных парах катионных форм различных цеолитов и оксидов металлов.

**Диссоциативная адсорбция легких алканов на цинковых формах морденита и цеолита ZSM-5, а также на цеолите Mo/Y.** Для исследования реакционной способности в превращении алканов были испытаны Na-, Ca-, Mg- и Zn-содержащие формы цеолитов Y, ZSM-5 и морденита, а также цеолит Mo/Y. При этом основное внимание уделялось образцам, на которых при адсорбции алканов в ИК-спектрах наблюдалась аномально высокая интенсивность п.п. от первоначально симметричного валентного С-Н колебания, свидетельствующая о сильной поляризации молекул.

Замечено, что после нагрева при относительно невысоких температурах (423-473 К) образцов Zn/ZSM-5 с адсорбированным этаном или пропаном и образцов Zn-морденит с адсорбированными метаном или этаном во всех случаях наблюдается гетеролитическая диссоциация углеводородов с образованием привитых алкильных групп, связанных с катионами цинка, и появлением гидроксильных групп от брэнстедовских кислотных центров.

В качестве иллюстрации указанных процессов на рис. 2 представлены спектры адсорбированного пропана на цеолите Zn/ZSM-5 в области С-Н и О-Н колебаний до и после нагрева образца.

Гетеролитическая диссоциация пропана на Zn/ZSM-5 сопровождается появлением в ИК-спектре новых полос в области С-Н колебаний, отличных от п.п. адсорбированного алкана (рис. 2-а). Эти полосы не удаляются вакуумированием при нагреве образца вплоть до 523 К и относятся к прочно связанным привитым группам. Одновременно увеличивается интенсивность п.п. от мостиковых



гидроксильных групп при  $3610\text{ см}^{-1}$  (рис. 2-б). Все эти превращения сопровождаются уменьшением интенсивности низкочастотной п.п. от наиболее возмущенного симметричного валентного С-Н колебания (рис. 2-а).

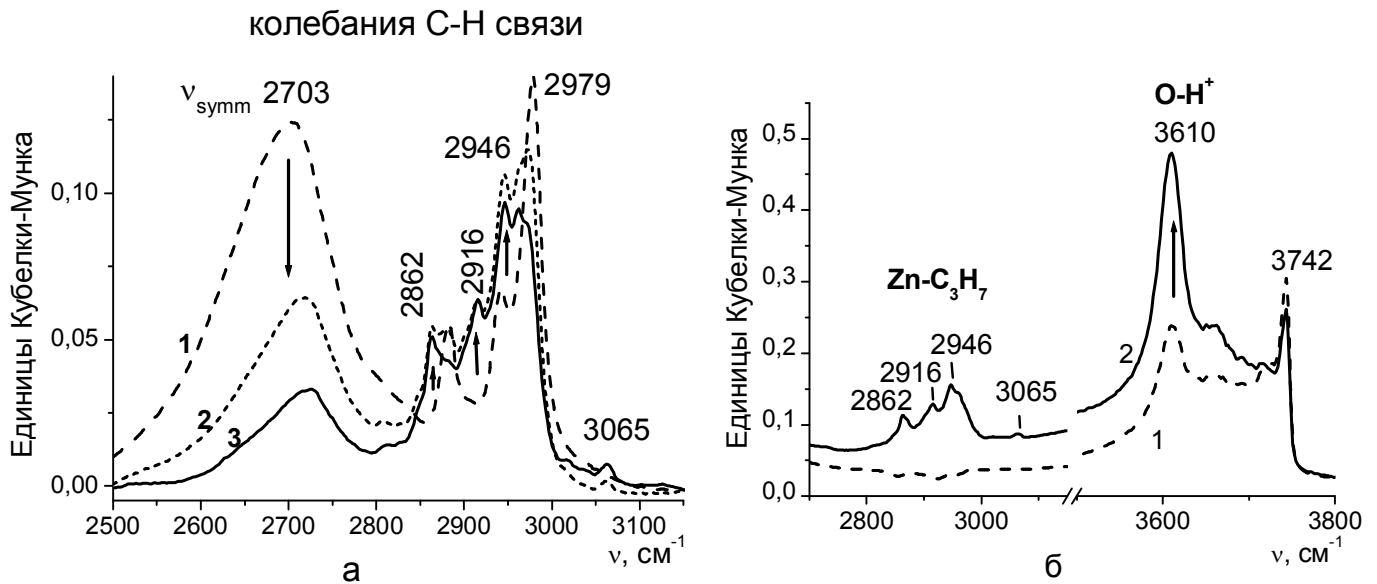


Рис. 2. а) ИК-спектры  $\text{C}_3\text{H}_8$  после адсорбции на Zn/ZSM-5 при 300 К (1) и после нагрева при 423 К в течение 15 мин (2) и 1 час (3).

б) ИК-спектры Zn/ZSM-5 до (1) и после нагрева в атмосфере  $\text{C}_3\text{H}_8$  при 423 К с последующим вакуумированием при 333 К (2).

Спектры измерены при 300 К.

Нагрев в атмосфере этана или пропана Na-, Ca- и Mg- форм цеолитов ZSM-5 и Morд вплоть до температуры 673 К не приводит к каким-либо изменениям в ИК-спектрах адсорбированных молекул.

В случае катионных форм цеолита Y при адсорбции алкана сдвиги и относительные интенсивности низкочастотной п.п. С-Н колебаний намного меньше, чем при адсорбции углеводородов на соответствующих катионах в цеолитах ZSM-5 или мордените. Наибольшая поляризация адсорбированных молекул наблюдается для введенного в цеолит Y катиона молибдена. Так, при адсорбции этана на таком цеолите ИК-спектр оказывается практически идентичным тому, который получается при адсорбции этана на цинковых формах морденита и ZSM-5. Такая сильная поляризация этана на Mo/Y приводит при нагреве до 423 К к его гетеролитической диссоциации. При этом на других

модифицирующих катионах, таких как Na, Ca, Mg, а также на Zn превращений этана до 623 К не обнаруживается.

Полученные результаты говорят о том, что только образцы, на которых при адсорбции алкана в ИК-спектрах наблюдаются очень интенсивные низкочастотные п.п. С-Н колебаний, проявляют активность в последующей гетеролитической диссоциации молекул алканов.

**Адсорбция и дегидрирование этана на оксиде галлия.** Оксид галлия является катализатором селективного дегидрирования легких алканов в соответствующие олефины и является промотирующей добавкой к высококремнеземному цеолиту HZSM-5 в реакции ароматизации алканов. Поэтому для исследования активации алканов была также изучена адсорбция и превращение этана на этом катализаторе. Следует отметить, что при адсорбции этана на оксиде галлия также наблюдается ИК-спектр диффузного отражения с необычным распределением интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний (рис. 3).

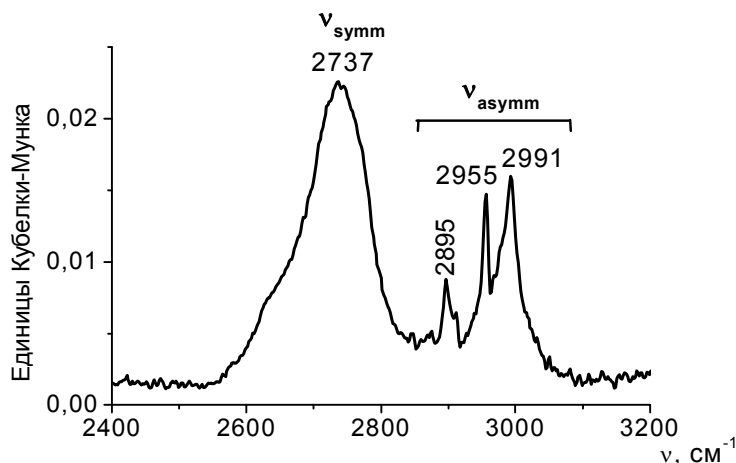


Рис. 3. ИК-спектр C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, адсорбированного на оксиде галлия, в области С-Н колебаний. Спектр измерен при 300 К.

При этом появляется интенсивная и широкая низкочастотная полоса от полностью симметричных валентных С-Н колебаний с максимумом при 2737 см<sup>-1</sup>, превосходящая по интенсивности почти на порядок другие высокочастотные полосы С-Н колебаний. Появление этой полосы свидетельствует о сильной поляризации адсорбированных молекул этана, возмущенных взаимодействием с координационно-ненасыщенными катионами Ga<sup>3+</sup>. Это подтверждается квантово-химическими расчетами адсорбционных комплексов, выполненными методом функционала электронной плотности и проведенными наряду с экспериментальными исследованиями.

Нагрев образцов при 423К приводит к исчезновению интенсивной низкочастотной полосы поглощения. Вместо нее в спектре появляются п.п. с максимумами при 2876, 2915 и 2952  $\text{см}^{-1}$ , которые принадлежат устойчивым поверхностным структурам и которые не удаляются вакуумированием образцов вплоть до 423 К. Можно предположить, что происходит образование привитых галлий-этильных фрагментов. В области О-Н колебаний также наблюдается образование новых п.п. при 3620 и 3633  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4).

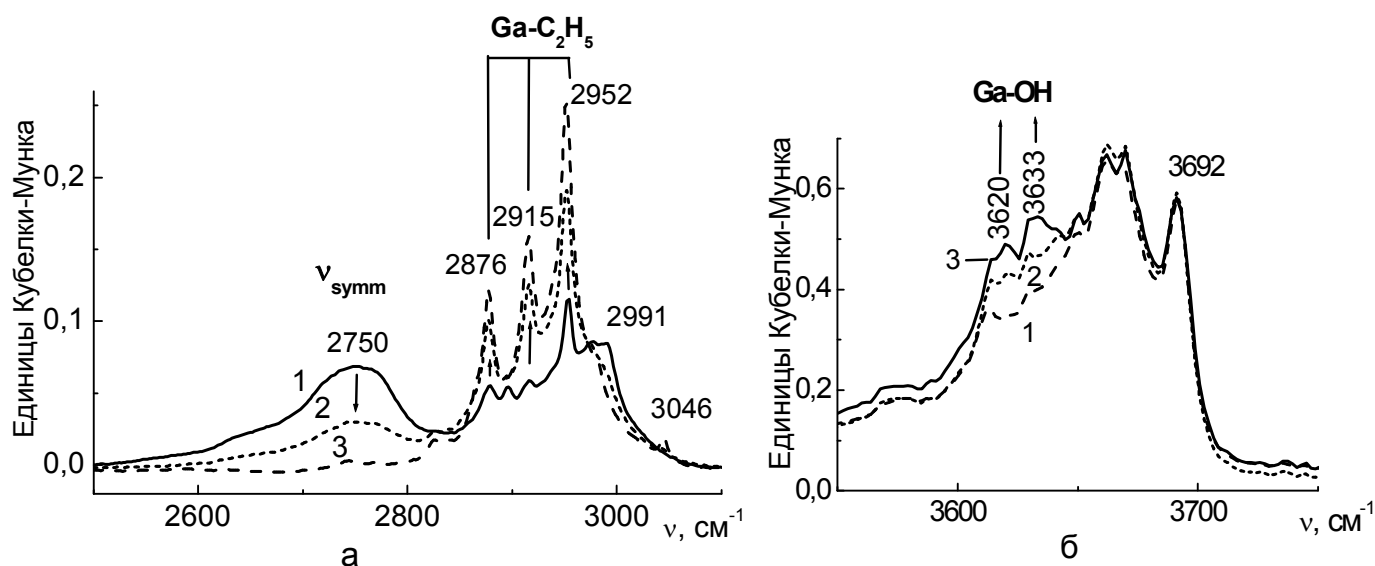
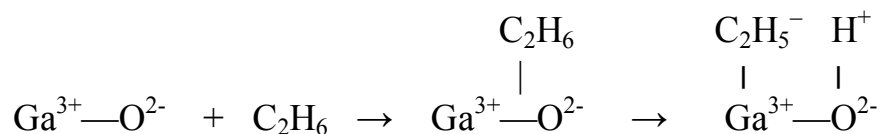


Рис. 4. ИК-спектры частиц Ga-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (а) и ОН групп (б), образующихся после выдерживания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере этана в течение 1 час при 300 К (1) и после нагрева при температурах 423 К (2) и 473 К (3).

Полученные результаты свидетельствуют, по всей видимости, о протекании гетеролитической диссоциативной адсорбцией этана на кислотно-основной паре, состоящей из низкокоординированного катиона Ga<sup>3+</sup> и расположенного рядом основного атома кислорода:



Следует отметить, что образование Ga-этильных фрагментов наблюдается при длительном выдерживании образца в атмосфере этана уже при комнатной температуре. При температурах выше 473 К происходит разрушение привитых к поверхности катализаторов этильных фрагментов с образованием этилена и гидридов галлия. При этом появляется полоса при 3046  $\text{см}^{-1}$ , характерная для С-Н

колебаний при двойной связи, и полоса с максимумом при  $1969\text{ см}^{-1}$  в области, отвечающей колебаниям гидридов металлов.

### ***Разработка спектральных критериев для прогнозирования дегидрирующей способности катализаторов***

Представленные данные по исследованию методом ИК-спектроскопии адсорбции легких алканов на различных катализаторах убедительно демонстрируют связь между появлением в их спектрах очень интенсивной и сдвинутой в низкочастотную область полосы поглощения от симметричного валентного С-Н колебания и сильной поляризацией углеводородных молекул и их химической активацией. Последняя приводит при повышенных температурах к гетеролитической диссоциации С-Н связей с образованием привитого алкильного фрагмента и гидроксильной группы, а при дальнейшем нагреве – к дегидрированию углеводорода. Этот эмпирически обнаруженный факт был использован для создания методики прогнозирования дегидрирующей способности катализаторов кислотного-основного типа и разработки критериев для их научного подбора, основанного на ИК-спектральных исследованиях.

Для этой цели предлагается проводить характеристику катализаторов, основываясь на анализе интенсивностей п.п. С-Н колебаний адсорбированного этана в качестве тестовой молекулы. На первом этапе в координатах зависимости доли интенсивности низкочастотной полосы в суммарном спектре С-Н колебаний этана от величины низкочастотного сдвига этой полосы откладываются точки, полученные для различных образцов (рис. 5). Далее выбирается область, которой отвечают катализаторы, проявляющие активность в реакции дегидрирования этана. За меру дегидрирующей активности катализатора принимается его способность к гетеролитической диссоциации этана при невысоких температурах (порядка 423-473 К) с последующим образованием этилена при температуре  $\sim 673\text{ К}$ . «Неактивными» считаются образцы, на которых не происходит превращения этана до температуры  $\sim 673\text{ К}$ . Для получения более полной картины, кроме рассмотренных в диссертации примеров, были привлечены также данные, имеющиеся в литературе [1, 2]. Таким образом, эмпирически определяется область (выделенная штриховкой на рис. 5), которой отвечают катализаторы, наиболее активные в дегидрировании этана. Как видно из данных, даже очень большие низкочастотные сдвиги п.п. полностью симметричного С-Н колебания адсорбированного этана (рис. 5, образец 15) не являются показателем активации этана, и такие катализаторы могут быть не активными в

гетеролитической диссоциации этана. Для критерия активности необходимым условием является также высокая относительная интенсивность этой полосы.

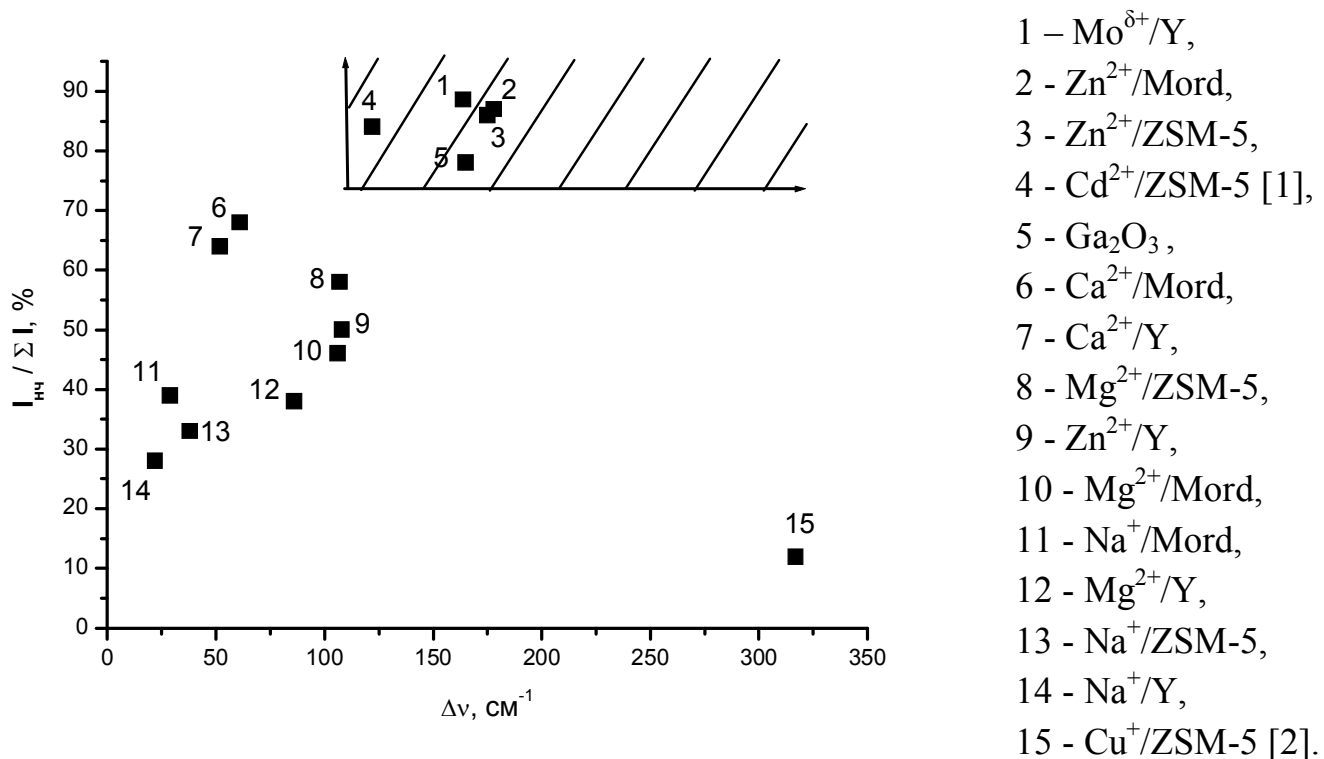


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности низкочастотной полосы поглощения С-Н колебаний ( $I_{нч}/\Sigma I$ , где  $I_{нч}$  – интенсивность низкочастотной полосы,  $\Sigma I$  – суммарная интенсивность полос всех С-Н колебаний) от ее сдвига ( $\Delta\nu$ ) при адсорбции этана на различных образцах. Штриховкой выделена область, в которую попадают образцы катализаторов, проявляющие активность в дегидрировании этана.

Из совокупности рассмотренных результатов обнаруживается следующая эмпирическая закономерность: если при адсорбции этана на каком-либо катализаторе кислотно-основного типа вклад интенсивности полосы от первоначально полностью симметричного С–Н колебания в суммарную интенсивность полос всех С-Н колебаний превышает 70%, а сдвиг этой полосы в низкочастотную область составляет более  $120 \text{ см}^{-1}$ , то на таком катализаторе имеет место гетеролитическая диссоциативная адсорбция этана при температурах выше 423 К, с последующим его дегидрированием при повышенных температурах. Данное заключение может быть применено и использовано в качестве практической рекомендации для любых других образцов катализаторов

при подборе эффективных катализаторов дегидрирования этана, а, значит, и для дегидрирования других алканов.

Таким образом, предлагается использовать новый метод контроля и оценки реакционной способности гетерогенных катализаторов кислотного-основного типа в гетеролитической диссоциации и дегидрировании алканов с применением метода ИК-спектроскопии диффузного рассеяния адсорбированного этана – в качестве тестовой молекулы. Этот относительно простой спектральный метод исследования интенсивностей и низкочастотных сдвигов п.п. дает возможность предсказать активность того или иного катализатора в интересующей кислотно-каталитической реакции, не прибегая к трудоемким химическим методам изучения каталитической активности.

***Взаимодействие алканов с бренстедовскими кислотными центрами  
Н-форм цеолитов: анализ ИК-спектров возмущенных ОН-групп для  
характеризации бренстедовской кислотности.***

Координатой реакции в гетерогенно-каталитических кислотных превращениях углеводородов является перенос протона от бренстедовских кислотных центров к связанным с ними водородной связью реагирующим молекулам. Это происходит в результате колебательного возбуждения О-Н связей в кислотных гидроксильных группах при их достаточном сильном растяжении. О легкости переноса протона можно судить по низкочастотным сдвигам О-Н колебаний, вызванных образованием водородных связей. Исследование кислотных центров цеолитов, основанное на изучении их взаимодействия с алканами, является наиболее предпочтительным, поскольку алканы являются исходными соединениями ряда каталитических превращений кислотного типа.

Проведен анализ закономерностей смещения частот валентных колебаний бренстедовских кислотных центров в Н-формах высококремнеземных цеолитов (морденит, ферьерит, ZSM-5) и в фожазите НУ в зависимости от природы и геометрии молекул адсорбированных алканов  $C_3$  и  $C_6$  (пропан, н-гексан, 3-метилпентан, циклогексан) и сделана попытка классифицировать кислотные центры в изученных цеолитах по их силе.

Алканы адсорбируются на Н-формах цеолитов за счет образования слабых водородных связей с бренстедовскими кислотными центрами. Образование водородной связи приводит к сдвигу п.п. валентных колебаний Si(OH)Al групп в сторону низких частот, причем величина сдвига зависит от природы

адсорбированного алкана и увеличивается в следующей последовательности: пропан < циклогексан < н-гексан  $\approx$  3-метилпентан. Величины сдвигов зависят как от силы кислотных центров, так и от адсорбированного углеводорода. При увеличении модуля для одного и того же цеолита величина сдвига при адсорбции одного и того же углеводорода увеличивается. Доступность Si(OH)Al групп для молекул алканов определяется геометрическими размерами входных окон каналов и полостей цеолитов.

Предпринята попытка систематизировать полученные результаты с целью построения шкалы кислотности для каталитических превращений углеводородов, основанной на спектроскопических характеристиках возмущения кислотных гидроксильных групп цеолитов при их взаимодействии с этими молекулами. Из данных по сдвигам п.п. OH-групп после адсорбции алканов C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub> следует, что сила брэнстедовских кислотных центров убывает в ряду H-ZSM-5 > H-морденит  $\approx$  H-ферьерит  $\gg$  HY.

Относительные интенсивности полос возмущенных OH-групп в комплексе с углеводородами также сильно увеличиваются, по сравнению с интенсивностью полос OH-групп в исходных цеолитах, что свидетельствует об увеличении поляризации O-H связи при образовании водородных связей с адсорбированными углеводородами.

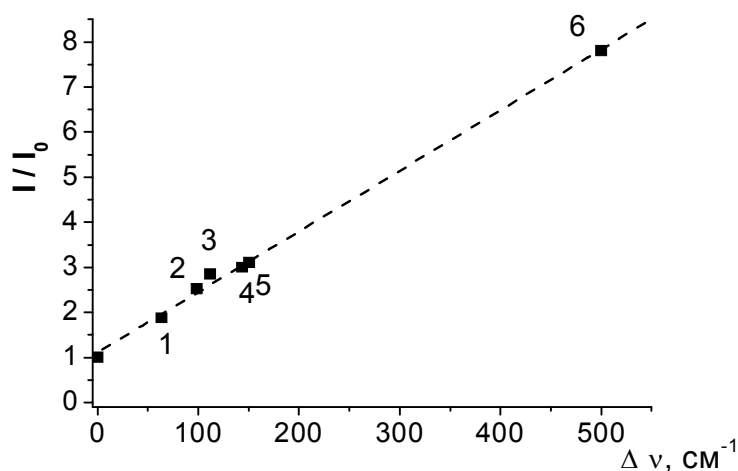


Рис. 6. Изменение относительной интегральной интенсивности п.п. водородно-связанных брэнстедовских гидроксильных OH-групп в цеолите HZSM-5 ( $I/I_0$ ) от величины низкочастотного сдвига ( $\Delta \nu$ ) при адсорбции различных углеводородов: 1- CH<sub>4</sub>, 2- C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 4- C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 5- C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. 6- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Детально исследовано влияние адсорбции углеводородов различной основности на поляризацию OH-групп в цеолите HZSM-5, брэнстедовские центры в котором достаточно однородны (рис. 6). Данные показывают, что отношение интегральной интенсивности п.п. возмущенных OH-групп (I) к интегральной

интенсивности полосы от Бренstedовских кислотных ОН-групп в исходном цеолите ( $I_0$ ) характеризует изменение поляризации ОН-группы при образовании адсорбционного комплекса с молекулой основания. Наблюдается линейная корреляция между вызванными адсорбцией низкочастотными сдвигами О-Н колебаний (которые означают ослабление О-Н связи при образовании водородной связи) и изменением относительной интенсивности п.п. возмущенных ОН-групп ( $I/I_0$ ), отражающих увеличение поляризации О-Н связи в адсорбционном комплексе с углеводородом. Образование водородной связи с наиболее сильными основаниями приводит к относительному увеличению интенсивностей полос поглощения возмущенных ОН-групп (рис. 6).

## **Глава II. Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения валентных колебаний адсорбированных углеводов: связь с активацией и химическими превращениями**

Анализ литературы показывает, что имеются положительные результаты по возможности использования абсолютных интенсивностей п.п. колебаний С-Н связи в свободных газообразных молекулах углеводов для анализа распределения зарядов и поляризуемости химических связей, а также для исследования влияния на возмущенные валентные колебания С-Н связей ближайших к ним электроотрицательных заместителей или наличия двойной или тройной связи при углеродном атоме. Имеющиеся в ряде работ данные убедительно свидетельствуют о тесной связи поляризуемости С-Н фрагментов с интенсивностью п.п. соответствующих С-Н колебаний. Квантово-химические расчеты подтверждают связь абсолютных интенсивностей п.п. С-Н колебаний адсорбированных алканов с поляризующей силой катиона цеолитов.

Все эти данные указывают на возможность использования абсолютных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах для осуществления количественного контроля за активацией адсорбированных молекул углеводов.

### ***Абсолютные интенсивности полос поглощения валентных С-Н колебаний этана, адсорбированного на катионных формах цеолита Y***

Для подтверждения сделанных ранее выводов о распределении относительных интенсивностей п.п. С-Н колебаний методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния (стр. 10-13) было проведено вычисление абсолютных интенсивностей



ИК п.п., которые *количественно* отражают поляризацию углеводородных молекул при адсорбции на катализаторах.

Проведены измерения абсолютных интенсивностей (то есть интегральных молярных коэффициентов поглощения) п.п. валентных С-Н колебаний этана, специфически адсорбированного на катионах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  в цеолите Y, с помощью метода ИК-спектроскопии на пропускание с одновременными адсорбционными волнометрическими измерениями. Для оценки поляризующих свойств различных катионов проводилось сравнение полученных величин с соответствующими значениями для свободных молекул в газовой фазе. Чтобы определить вклад различных С-Н колебаний была проведена процедура разложения суммарного спектра в области С-Н колебаний на составляющие полосы. В табл. 1 представлены результаты вычисления абсолютных интенсивностей п.п. валентных С-Н колебаний адсорбированного этана на катионных формах цеолита Y.

Таблица 1

Абсолютные интенсивности (А) ИК полос поглощения этана, адсорбированного на различных катионных формах цеолита Y, и этана в газовой фазе

Состояние этана	$m/S^*$ , мг/см <sup>2</sup>	A **, км/моль	A <sub>нч.</sub> **, км/моль	A <sub>вч.</sub> **, км/моль
Газ	—	169	0	169
Адс./NaY	8.77	104	29	75
Адс./CaY	8.23	261	166	95
Адс./MgY	9.90	185	74	111

\* m – масса таблетки образца [мг], S – площадь таблетки образца [см<sup>2</sup>];

\*\* Абсолютные интенсивности [км/моль]: A – интенсивность п.п. всех валентных С-Н колебаний этана, A<sub>нч.</sub> – интенсивность п.п. первоначально полносимметричного С-Н колебания, A<sub>вч.</sub> – интенсивность высокочастотных п.п. С-Н колебаний:  $A_{вч.} = A - A_{нч.}$

Результаты показывают, что суммарная абсолютная интенсивность полосы поглощения от всех валентных С-Н колебаний при адсорбции этана на катионах  $\text{Na}^+$  меньше, чем для молекул в газовой фазе, а в случае двухвалентных катионов щелочноземельных металлов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  – выше.

Эффект более сильного возмущения этана при адсорбции на двухвалентных катионах сопровождается также перераспределением интенсивностей п.п. от различных валентных С-Н колебаний. Разница величин абсолютных интенсивностей для высокочастотных п.п. этана, адсорбированного на катионах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , не превышает 20%. В то же время поляризирующая сила катиона проявляется в гораздо более сильном увеличении доли в суммарном спектре величины абсолютной интенсивности низкочастотной полосы от неактивного в газовой фазе первоначально полностью симметричного С-Н колебания. Для этана, адсорбированного на катионах  $\text{Ca}^{2+}$ , интенсивность только одной этой низкочастотной п.п. оказывается по величине равной сумме интенсивностей *всех* полос валентных С-Н колебаний в газообразном этане и достигает почти 60 % от суммарной интенсивности п.п. С-Н колебаний при адсорбции этана на СаУ.

По сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$ , на  $\text{Mg}^{2+}$  обнаруживается более слабая адсорбция и поляризация этана, несмотря на бóльший эффективный заряд катиона  $\text{Mg}^{2+}$  и бóльший низкочастотный сдвиг п.п. первоначально полносимметричного С-Н колебания в ИК-спектре адсорбированного этана. Этот эффект можно объяснить сильным экранированием  $\text{Mg}^{2+}$  окружающими атомами кислорода решетки цеолита – из-за небольшого ионного радиуса  $\text{Mg}^{2+}$ , что приводит к уменьшению поляризующей способности катиона. Полученные данные согласуются с результатами квантово-химических расчетов [3]. Таким образом, результаты наших исследований свидетельствуют о том, что абсолютные интенсивности полос поглощения валентных С-Н колебаний являются лучшим критерием поляризующей способности и силы катиона в цеолите, чем соответствующие низкочастотные сдвиги.

Из вычисленных величин абсолютных интенсивностей п.п. С-Н колебаний следует, что поляризирующая сила катионов в цеолите У увеличивается в указанной последовательности:  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ .

***Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения колебаний С=С и С-Н связей пропилена, адсорбированного на катионных формах цеолита У.***

Были измерены в широком спектральном диапазоне ИК-спектры пропилена, специфически адсорбированного на катионах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  в цеолите У. Проведено соотнесение частот колебаний различных связей после адсорбции

пропилена на указанных катионах и вычислены абсолютные интенсивности п.п. колебаний этих связей.

Данные показывают, что при адсорбции пропилена на цеолитах NaY, CaY и MgY частоты колебаний различных связей углеводорода мало отличаются между собой и практически не зависят от вида катиона (рис. 7). Наиболее чувствительным к природе катиона оказывается колебание двойной C=C связи. Положение максимума п.п. колебания этой связи сдвигается в низкочастотную область в соответствии с последовательностью  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ , то есть величина сдвига определяется увеличением поляризующей силы катиона. Однако степень этих изменений не превышает  $20 \text{ см}^{-1}$ , что является небольшим эффектом, по сравнению с изменениями относительных и абсолютных интенсивностей соответствующих п.п. Из рис. 7 видно, что если при адсорбции пропилена на катионах  $\text{Na}^+$  полоса поглощения колебания C=C связи сопоставима по интенсивности с полосами от валентных C-H колебаний, то для  $\text{Mg}^{2+}$  это отношение возрастает в несколько раз. Подобный эффект обнаруживается также и для деформационных C-H колебаний.

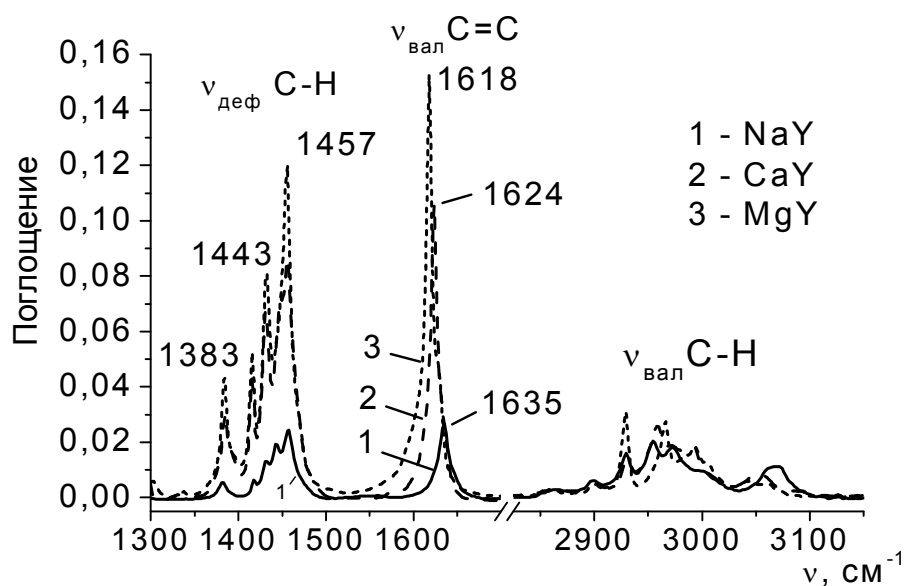


Рис. 7. ИК- спектры в области валентных колебаний C=C и C-H связей и деформационных колебаний C-H связи пропилена, адсорбированного на катионах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в цеолите Y.

Указанная тенденция поляризующей силы катиона проявляется еще сильнее в величинах абсолютных интенсивностей п.п. (табл. 2). Отношение абсолютных интенсивностей п.п. валентных колебаний C=C связи к C-H связи при адсорбции пропилена на катионах  $\text{Mg}^{2+}$  увеличивается более чем на порядок, по

сравнению с аналогичной величиной для свободной молекулы пропилена (табл. 2, последний столбец).

Таблица 2

Абсолютные интенсивности (А) ИК полос поглощения пропилена, адсорбированного на различных катионных формах цеолита Y, и пропилена в газовой фазе

Состояние пропилена	А, км/моль			$\frac{A_{\text{деф.С-Н}}}{A_{\text{вал.С-Н}}}$	$\frac{A_{\text{вал.С=C}}}{A_{\text{вал.С-Н}}}$
	Валентные С-Н	Валентные С=C	Деформационные С-Н		
Газ	115	11	18	0.16	0.10
Адс./NaY	57	12	26	0.45	0.21
Адс./CaY	25	20	42	1.67	0.79
Адс./MgY	22	29	51	2.27	1.40

При адсорбции пропилена на катализаторе абсолютные интенсивности п.п. колебаний различных связей, по сравнению с аналогичными величинами для свободных молекул  $C_3H_6$ , могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

Абсолютные интенсивности п.п. валентных колебаний двойной связи  $C=C$  и деформационных  $C-H$  колебаний при адсорбции пропилена увеличиваются в следующем ряду катионов:  $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$  – и превосходят аналогичные величины для газообразных молекул (табл. 2). В случае катиона  $Mg^{2+}$  величина интенсивности полосы поглощения колебаний  $C=C$  связи более, чем в 2 раза, превосходит таковую для молекулы, находящейся в газовой фазе. Это указывает на более сильную поляризацию  $C=C$  связи в  $\pi$  – комплексах пропилена с двухвалентными катионами, по сравнению с одновалентными. Для валентных же  $C-H$  колебаний наблюдается обратная зависимость. Кроме того, важно отметить, что величины абсолютных интенсивностей п.п. валентных  $C-H$  колебаний при адсорбции пропилена для всех катионов уменьшаются, по сравнению со свободными молекулами  $C_3H_6$ .

Указанный пример свидетельствует о проявлении анизотропии поляризуемости различных связей в результате адсорбции углеводородов на катализаторе, по сравнению с газовой фазой.

Обнаруживается корреляция величин абсолютных интенсивностей п.п. колебания  $C=C$  связи с химической активацией молекул льюисовскими кислотными центрами. Сильная поляризация двойной  $C=C$  связи, наблюдаемая при адсорбции молекул пропилена на двухвалентных катионах, в частности, при модифицировании цеолита Y катионами  $Zn^{2+}$ , приводит к его олигомеризации уже при комнатной температуре. Таким образом, полученные данные приводят к выводу, что *абсолютные интенсивности* полос поглощения могут быть использованы *в качестве количественной меры активации* адсорбированных молекул углеводородов.

***Квантово-химический расчет частот колебаний и абсолютных интенсивностей полос поглощения ИК-спектров адсорбированных молекул метана и этана***

С целью корректной интерпретации экспериментально наблюдаемых ИК-спектров адсорбированных алканов было проведено сравнение положения максимумов полос поглощения и их интенсивностей с результатами квантово-химических расчетов.

**Адсорбция метана на катионных формах морденита.** Были рассчитаны частоты и интенсивности п.п. C-H валентных колебаний и теплоты адсорбции метана, адсорбированного на кластере, моделирующем Na-, Ca- и Mg-формы морденита. Вычисленные значения абсолютных интенсивностей п.п. подтверждают закономерности, обнаруженные в эксперименте при адсорбции алканов на катионных формах цеолитов. Поляризирующая сила катионов проявляется при адсорбции метана в увеличении абсолютных интенсивностей п.п. валентных C-H колебаний. Суммарная интенсивность п.п. C-H колебаний при адсорбции метана на катионах одновалентного  $Na^+$  меньше, а для двухвалентных катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  больше, чем для свободной молекулы. В случае катиона  $Mg^{2+}$  интенсивности п.п. адсорбированного метана превышают таковые для свободной молекулы почти в 2 раза, а интенсивность низкочастотной полосы от полносимметричных колебаний сопоставима по величине с суммой всех C-H колебаний свободной молекулы.

**Адсорбция этана на оксиде галлия.** Проведенные квантово-химические расчеты ИК-спектра этана, адсорбированного на кластере, моделирующем оксид галлия  $Ga_2O_3$ , подтверждают приведенные выше экспериментальные данные (стр.

16). Результаты расчетов показывают, что одна из шести возможных колебательных С-Н мод этана оказывается сильно поляризованной. Такому колебанию соответствует полностью симметричное колебание  $\text{CH}_3$  группы, возмущенной взаимодействием с низкокоординированными катионами галлия (рис. 8). Рассчитанная же абсолютная интенсивность этой ИК п.п. по величине примерно на порядок больше, чем интенсивности п.п. других С-Н колебаний (табл. 3).

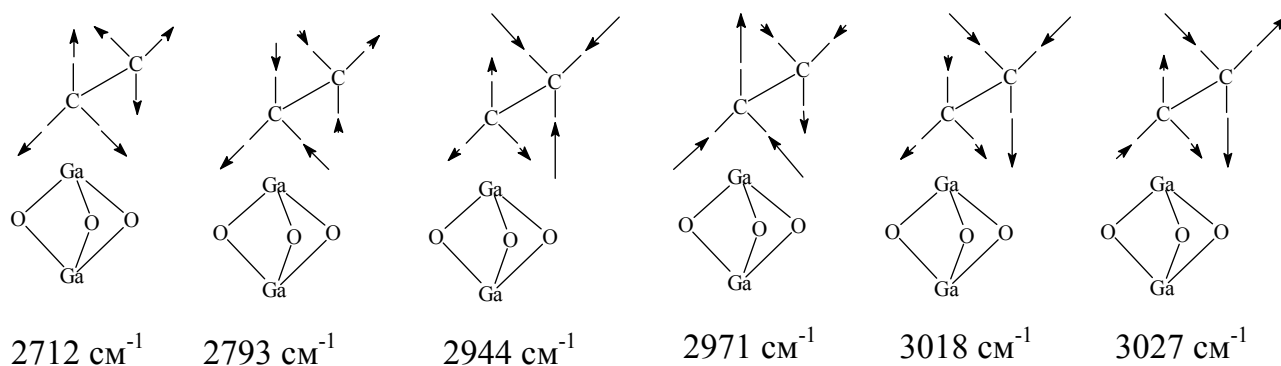


Рис. 8. Формы и рассчитанные частоты С-Н колебаний этана, адсорбированного на кластере, моделирующем оксид галлия.

Таблица 3

Сравнение расчетных величин интенсивностей п.п. и частот валентных С-Н колебаний этана, адсорбированного на оксиде галлия, с экспериментальными значениями

Экспериментальные частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$	Расчетные значения	
	Частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$	Абс. интенсивности, $\text{км/моль}$
2737	2712	160
-	2793	16
2895	2944	8
2955	2971	4
-	3018	5
2991	3027	6

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментально наблюдаемыми относительными интенсивностями п.п. в ИК-спектрах диффузного рассеяния. Таким образом, появление в ИК-спектре этана, адсорбированного на катионах галлия в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , сильно сдвинутой в низкочастотную область полосы

поглощения с высокой относительной интенсивностью свидетельствует о сильном возмущении адсорбированной молекулы, вызванном ее поляризацией, что приводит к последующей гетеролитической диссоциации этана.

### **Глава III. Интенсивности полос поглощения от составных колебаний как характеристика концертных механизмов реакций: превращение этилена и циклопропана на цеолитных катализаторах**

Одной из задач исследований являлось использование интенсивностей ИК полос поглощения в качестве индекса реакционной способности адсорбированных молекул для исследования концертных механизмов реакций на кислотных катализаторах. Для этого выбраны реакции, для которых были проведены квантово-химические расчеты путей превращения адсорбированных молекул и описаны переходные состояния и вовлеченные в это превращение химические связи. Это – реакции присоединения кислотных протонов водородных форм цеолитов к адсорбированным молекулам этилена и циклопропана. С учетом теоретических данных был проведен анализ экспериментальных ИК-спектров. Так как, согласно расчетам, в реакцию вовлекаются сразу несколько химических связей, то основное внимание было уделено составным колебаниям, представляющим собой сумму основных валентных колебаний. Были выявлены наиболее поляризованные колебания, которым в ИК-спектрах соответствует наибольшая интенсивность их п.п., и показана связь этих колебаний с химической активацией и превращениями углеводородных молекул. Для этого было проведено сравнение относительных интенсивностей наиболее сильно возмущенных адсорбцией колебательных п.п. с относительными интенсивностями п.п. от слабо возмущенных или невозмущенных колебаний, то есть сравнение с ИК-спектрами, где превращение указанных молекул не происходит.

На основании заключений, сделанных при анализе интенсивностей п.п. наиболее поляризованных составных колебаний, отражающих сложные концертные механизмы реакций, полученные выводы были перенесены для интерпретации механизма другой реакции – превращения циклопропана в пропилен на катионных формах цеолитов Y. Изучение этой реакции проводилось в широкой спектральной области для различных колебаний –  $2000-5000\text{ см}^{-1}$ .

## *Адсорбция и активация этилена, адсорбированного на водородных формах цеолита Y и морденита*

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения установлено, что адсорбция этилена на натриевых формах морденита или цеолита Y обратима и не сопровождается химической активацией адсорбированных молекул. При этом ИК-спектры адсорбированного этилена практически не отличаются от спектров этилена в жидком или твердом состоянии. При комнатной температуре на натриевых формах этих цеолитов этилен адсорбируется с образованием  $\pi$ -комплексов. В отличие от этого, адсорбция этилена на водородных формах цеолитов приводит к образованию прочных водородных связей с кислотными гидроксильными группами и к его олигомеризации уже при комнатной температуре.

Для обнаружения изменений, связанных с более сильным возмущением адсорбированных молекул и их химической активацией, было проведено сравнительное изучение ИК-спектров этилена, адсорбированного на натриевых и водородных формах вышеуказанных цеолитов. Данные показывают, что адсорбция этилена на кислотных мостиковых гидроксильных группах цеолита HY и H-морденита не приводит к заметному возмущению валентных C-H колебаний, оставляя положения и интенсивности п.п. C-H валентных колебаний практически неизменными.

Однако в области комбинаций деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  групп с колебаниями двойной связи (область  $2000\text{-}2600\text{ см}^{-1}$ ) разница между ИК-спектрами этилена, адсорбированного на натриевых и водородных формах морденита и цеолита Y, проявляется гораздо сильнее. По сравнению с адсорбцией этилена на катионных формах цеолитов, интенсивности п.п. в области  $2000\text{-}2600\text{ см}^{-1}$  возрастают примерно на два порядка и намного превосходят интенсивности п.п. валентных C-H колебаний в основной области (рис. 9).

Представленные результаты свидетельствуют о сильной поляризации составных колебаний и, следовательно, могут рассматриваться как признак химической активации адсорбированных молекул этилена. Этот вывод подтверждается тем, что при выдерживании при комнатной температуре водородных форм цеолитов в атмосфере этилена в спектре появляются полосы от привитых к поверхности растущих олигомерных фрагментов.



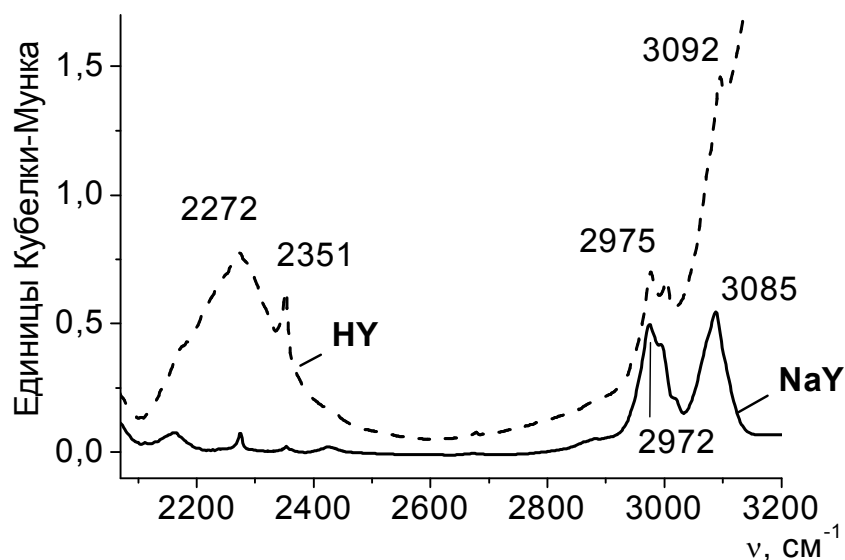
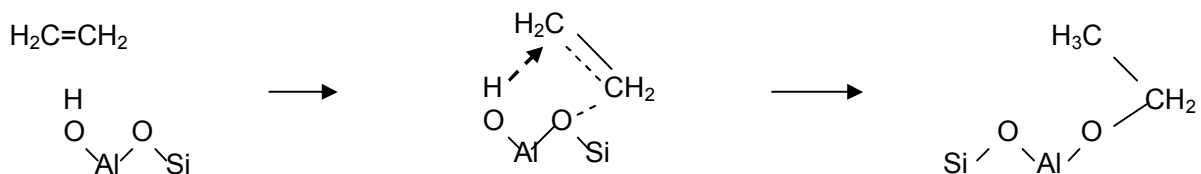


Рис. 9. ИК-спектры этилена, адсорбированного на NaY и HY, в области валентных колебаний С-Н связи и составных колебаний связи С=С с деформационными колебаниями С-Н связи.

При этом пропадают интенсивные п.п. составных колебаний. Полученные результаты согласуются с квантово-химическими расчетами координаты реакции переноса протона от кислотных гидроксильных групп цеолитов к  $\pi$ -связанному этилену [4]. Согласно этим расчетам, механизм этой элементарной стадии включает в себя одновременное растяжение О-Н связи в кислотной гидроксильной группе, превращение двойной связи в адсорбированной молекуле этилена в одинарную и изменение валентных углов в метиленовых группах адсорбированной молекулы при присоединении к одной из них протона и образовании новой связи этильного фрагмента с кислородом каркаса цеолита.



Это означает, что при протонировании адсорбированного этилена происходит одновременная перегруппировка нескольких связей, которая приводит к компенсации энергии, необходимой для образования связей в этокси-группах. Относительно низкому активационному барьеру этой элементарной стадии благоприятствует сильная поляризация соответствующих комбинаций колебаний в  $\pi$ -связанных молекулах этилена. С другой стороны, интенсивности п.п. в ИК-спектрах для составных колебаний пропорциональны квадрату второй производной

дипольного момента данной молекулы по нормальной координате колебания. Указанные изменения геометрии адсорбированной молекулы этилена находят свое экспериментальное подтверждение в аномально высокой интенсивности п.п. составных деформационных  $\text{CH}_2$  колебаний с колебаниями двойной связи. Это сложное колебание отвечает концертному механизму элементарной стадии превращения адсорбированного этилена в привитую к поверхности цеолита алкильную группу.

### ***Адсорбция и дециклизация циклопропана на водородной и катионных формах цеолита Y.***

Методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния были изучены адсорбция и превращения циклопропана на водородной и Na- и Ca- формах цеолита Y и исследовано влияние активации химических связей углеводорода на интенсивности колебательных п.п. Для этого были рассмотрены различные области в ИК-спектрах: область основных валентных колебаний C-H связей адсорбированного циклопропана ( $2800\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ ), а также составные частоты разных деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  группы с колебаниями связи C-C (область  $2000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ ) или с колебаниями связи C-H (область  $3800\text{-}4500\text{ см}^{-1}$ ), далее проведен анализ и сравнение положения и интенсивностей п.п. для газообразного, сжиженного и адсорбированного на различных формах цеолита Y циклопропана.

**Раскрытие циклопропана на водородной форме цеолита Y.** Адсорбция циклопропана на водородной форме цеолита Y приводит к низкочастотному сдвигу и сильному уширению полосы O-H колебаний от мостиковых гидроксильных групп. Обнаружено, что положения п.п. валентных колебаний C-H связей лишь слегка отличаются от таковых для сжиженного циклопропана или адсорбированного на Na-форме цеолита Y. При этом сильная разница в спектрах циклопропана, адсорбированного на Na- и водородной формах цеолита Y, наблюдается в области комбинаций деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  -групп с колебаниями C-C связи (область  $2000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ ). При адсорбции в ИК-спектре появляется очень широкая полоса, обусловленная составным колебанием от «ножничного» деформационного колебания  $\text{CH}_2$  группы с колебанием циклопропанового кольца. Относительная интегральная интенсивность п.п. указанного составного колебания возрастает, по сравнению с таковой при адсорбции циклопропана на NaY, на полтора-два порядка.

Обнаруженный эффект связан с химической активацией адсорбированных

молекул, поскольку при выдерживании образца при комнатной температуре с адсорбированным на HY циклопропаном происходит его превращение, которое приводит к раскрытию цикла с прививкой алкильного фрагмента к поверхности цеолита. При этом исчезают интенсивная полоса в составной области, а также полосы в области валентных C-H колебаний адсорбированного циклопропана.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с рассчитанной методом квантовой химии в работе [5] схемой превращения циклопропана в пропиленные группы при взаимодействии с бренстедовскими кислотными центрами. Согласно расчетам, путь этой реакции включает одновременное растяжение O-H связи в кислотной гидроксильной группе и связи C-C в молекуле циклопропана. При этом также происходят изменения валентных углов CCH и HCH. Указанным трансформациям молекулы как раз и отвечают сложные составные колебания C-C связи циклопропанового кольца с деформационными C-H колебаниями, отражающие встраивание атома водорода гидроксильной группы к группе CH<sub>2</sub> при превращении ее в CH<sub>3</sub> группу. Таким колебаниям в ИК-спектре отвечает п.п., обладающая наиболее высокой интенсивностью.

**Адсорбция и превращение циклопропана в пропилен на катионных формах цеолита Y.** Результаты исследований показывают, что адсорбированный на CaY циклопропан проявляет бóльшую реакционную способность, по сравнению с адсорбцией на цеолите NaY. При нагреве при 473 К образца CaY с адсорбированным циклопропаном происходит его изомеризация в пропилен, тогда как на NaY эта реакция начинается при температурах выше 673 К.

Из анализа ИК-спектров циклопропана, адсорбированного на NaY и CaY, следует, что положения максимумов п.п. валентных C-H колебаний циклопропана мало отличаются между собой. Наибольшие различия обнаружены при сравнении относительных интенсивностей п.п. от различных колебаний в спектральном диапазоне 1900-3200 см<sup>-1</sup>. Самой интенсивной п.п. для адсорбированного на CaY циклопропана является узкая полоса, лежащая в составной области комбинаций деформационных C-H колебаний с валентным колебанием циклопропанового кольца. Соотношение интенсивности этой п.п. к интенсивности п.п. валентных C-H колебаний более, чем в 5 раз превышает аналогичное соотношение для цеолита NaY (рис. 10).

На основании данных о наиболее поляризованных колебаниях, которым в ИК-спектрах отвечают интенсивные полосы, можно сделать определенные выводы о

механизме превращения циклопропана в пропилен на катионных формах цеолита Y. Можно полагать, что координате реакции изомеризации циклопропана на CaY отвечает сложное колебание С-С связи с веерным колебанием СН<sub>2</sub> группы, которое приводит к разрыву С-С связи в циклопропановом кольце с одновременным вовлечением деформационных С-Н колебаний, обеспечивающих перенос атома водорода от одного СН<sub>2</sub> фрагменту к другому, что приводит в итоге к образованию СН<sub>3</sub> группы.

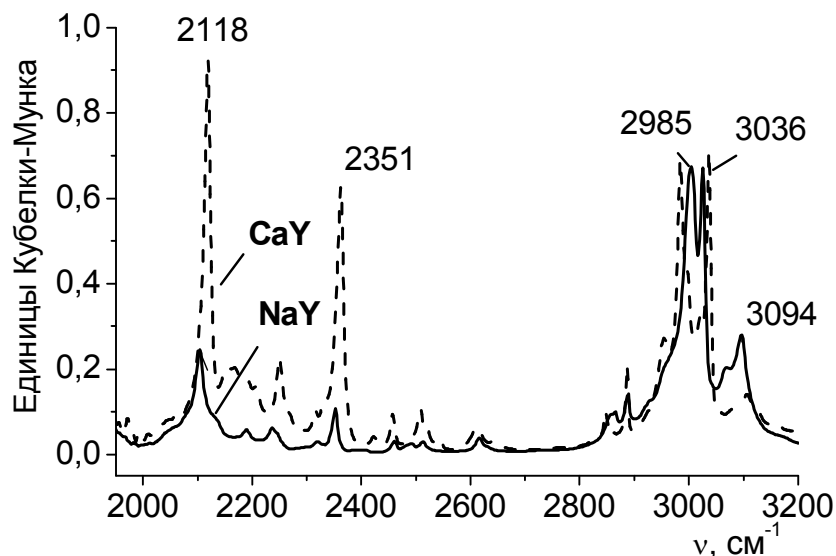
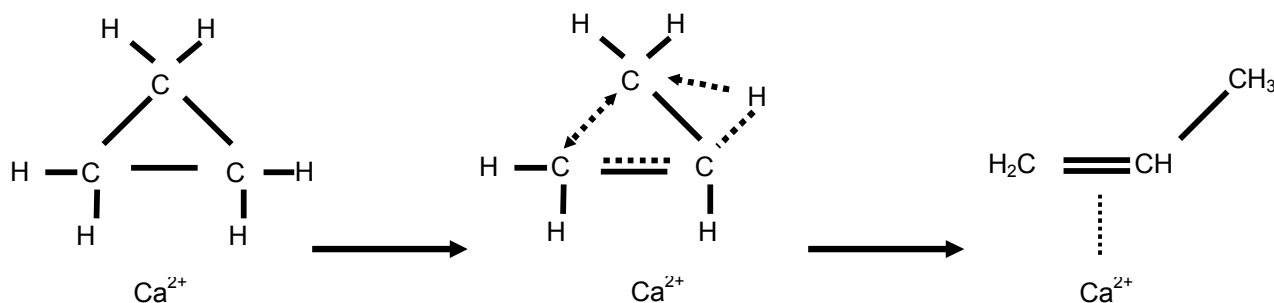


Рис. 10. ИК-спектры циклопропана, адсорбированного на CaY и NaY.

Как показывают данные ИК-спектра в области 3800-4500 см<sup>-1</sup>, интенсивности п.п., отвечающие комбинации валентных колебаний С-Н связи с деформационными колебаниями СН<sub>2</sub> группы, намного больше для циклопропана, адсорбированного на катионах Ca<sup>2+</sup>, чем на Na<sup>+</sup>. Это связано с активацией участвующих в этих колебаниях химических связей и отражает химическое превращение, отвечающее переносу протона в адсорбированной молекуле. Общую схему процесса превращения циклопропана в пропилен можно представить следующим образом:



Таким образом, на примере реакции олигомеризации этилена на водородных формах цеолитов и дециклизации циклопропана на водородной и катионной формах цеолита Y выявлено влияние активации одновременно нескольких химических связей на интенсивности соответствующих п.п. в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов. Установлено, что интенсивности п.п. в ИК-спектрах имеют наибольшую величину для составных колебаний, в которых одновременно участвуют несколько сильно поляризованных химических связей, вносящих основной вклад в координату реакции данной элементарной стадии.

#### **Глава IV. Механизм ароматизации легких алканов на катализаторах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5.**

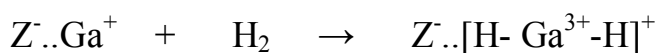
Переработка легких алканов является одной из актуальных проблем в нефтехимии. Перспективными катализаторами превращения углеводородов являются высококремнеземные цеолиты типа пентасилов – ZSM-5, модифицированные цинком или галлием. Согласно современным представлениям, образование ароматических углеводородов из алканов обусловлено тем, что указанные цеолиты, содержащие цинк или галлий, представляют собой бифункциональные катализаторы, которые сочетают в себе функции дегидрирования с последующей циклизацией углеводородной цепи. Предполагается, что галлий и цинк играют роль дегидрирующих элементов, а протоны участвуют в реакциях олигомеризации. Детальные сведения о механизме и природе активных центров в указанных системах являются предметом дискуссий. В литературе широко представлены данные каталитических исследований и продуктов реакций в зависимости от условий проведения реакции, приготовления катализаторов, концентрации модифицирующих добавок и модуля цеолита. Высказываются различные точки зрения о каталитической роли, структуре и локализации катионов металла в цеолите, о природе активных центров и т.п.

##### ***Адсорбционные и химические свойства катионов галлия в восстановленном Ga/ZSM-5***

Изучено состояние галлия в образцах, приготовленных модифицированием водородных форм цеолита ZSM-5 двумя способами: методом импрегнирования цеолита раствором нитрата галлия с концентрацией, обеспечивающей отношение Ga/Al =1, или путем обработки цеолита парами триметил-галлия Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, что

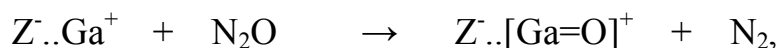
исключает образование окисленных форм Ga в катализаторе. Методами ИК-спектроскопии диффузного рассеяния и спектроскопии в видимой и УФ областях установлено, что после модифицирования и последующего восстановления цеолита в водороде может происходить количественное замещение протонов на катионы Ga<sup>+</sup>.

После нагрева образцов Ga/ZSM-5 в водороде, кроме Ga<sup>+</sup>, присутствуют также частицы в виде дигидридов галлия [H<sup>-</sup>-Ga<sup>3+</sup>-H<sup>-</sup>]<sup>+</sup>, которым в ИК-спектре отвечает п.п. при 2041 см<sup>-1</sup>. Их количество зависит как от температуры вакуумирования образца после восстановления, так и от продолжительности охлаждения катализатора в водороде до комнатной температуры. Образование дигидридов галлия происходит при взаимодействии катионов Ga<sup>+</sup> с водородом в температурном интервале 673-773 К – за счет окислительного присоединения водорода с образованием комплексов [H<sup>-</sup>-Ga<sup>3+</sup>-H<sup>-</sup>]<sup>+</sup>, в которых галлий находится в трехвалентном состоянии:

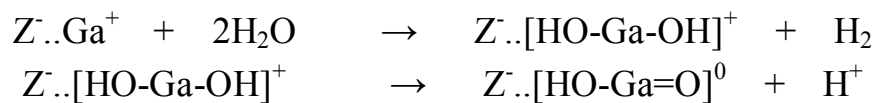


Дигидриды галлия термически очень стабильны и разлагаются только при температурах выше 773 К.

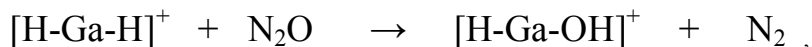
Изучение взаимодействия одновалентного галлия с таким окислителем, как N<sub>2</sub>O, показало, что окисление Ga<sup>+</sup> приводит к количественному образованию оксоионов [Ga=O]<sup>+</sup>:



Взаимодействие Ga<sup>+</sup> с водой приводит к частичному окислению галлия с образованием водорода и последующей регенерации кислотных протонов:



Дополнительно исследовано окисление дигидридов галлия молекулами N<sub>2</sub>O. Данные показывают, что при 573 К происходит окисление гидридов галлия по реакции:



а после нагрева образца при более высокой температуре – 673 К наблюдается также образование брэнстедовских кислотных групп, которым отвечает появление в спектре полосы при 3611 см<sup>-1</sup>. При этом п.п. от гидридов галлия в области 1950-2100 см<sup>-1</sup> исчезают. Наблюдаемый эффект можно объяснить протеканием реакции с образованием электронейтральной частицы [O=Ga-OH]<sup>0</sup> :



Были изучены адсорбция и превращение этана и пропана на катионах  $\text{Ga}^+$ . Оказалось, что при температурах 523 К так же, как и в случае взаимодействия с водородом, происходит окислительное присоединение молекул алканов (рис 11). При этом образуются галлий-алкильные фрагменты (положение их п.п. в области С-Н колебаний отличается от исходных адсорбированных молекул алканов) и моногидриды галлия, которым отвечает линия при  $2057 \text{ см}^{-1}$ :

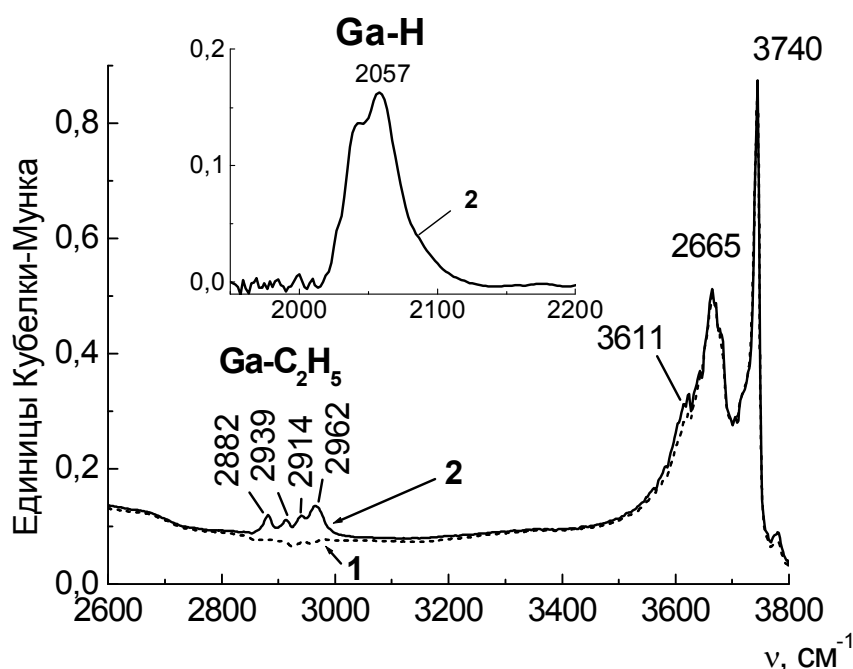
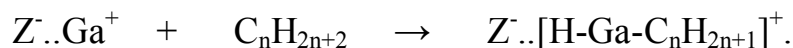


Рис. 11. ИК-спектры в области С-Н колебаний и колебаний гидридов галлия (на вставке) исходного образца Ga/ZSM-5 (1) и частицы  $[\text{H-Ga-C}_2\text{H}_5]^+$ , образуемой после нагрева Ga/ZSM-5 в атмосфере этана при 523 К и вакуумирования при комнатной температуре (2).

Образования бренstedовских кислотных центров и соответствующих им п.п. в ИК-спектре при  $3611 \text{ см}^{-1}$  в области О-Н колебаний при этом не наблюдается.

Образующиеся галлий-алкильные фрагменты при температурах выше 573 К разлагаются с образованием соответствующего олефина и дигидрида галлия, которому отвечает полоса с максимумом при  $2041 \text{ см}^{-1}$ :



Следует отметить, что качественно результаты, полученные на восстановленных образцах, приготовленных методом импрегнирования или путем обработки парами триметил-галлия, практически не отличаются друг от друга.

## *Адсорбционные и химические свойства катионов галлия в окисленном Ga/ZSM-5*

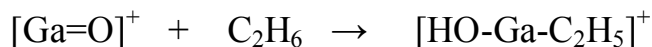
Эта часть работы направлена на изучение адсорбционных свойств и реакционной способности окисленных форм галлия в цеолите ZSM-5, которые, согласно литературным данным, проявляют высокую активность в дегидрировании и ароматизации легких алканов. Предполагается, что активными центрами реакции являются оксоионы  $[\text{Ga}=\text{O}]^+$ .

Для исследований были приготовлены образцы цеолита ZSM-5, модифицированного только одновалентным галлием, а затем подвергнутого окислительной обработке в  $\text{N}_2\text{O}$ .

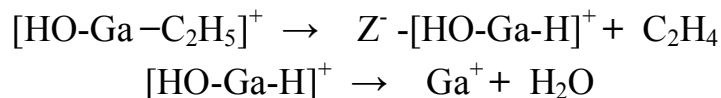
Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие оксоионов галлия с водородом уже при умеренных температурах ( $\sim 573$  К) может приводить к образованию моно- и дигидридов галлия, однако их последующее разложение при повышенных температурах приводит к регенерации одновалентного галлия.

Взаимодействие этана с окисленными образцами Ga/ZSM-5 приводит к появлению в ИК-спектре широкой, сдвинутой в низкочастотную область п.п. C-H колебаний при  $2743 \text{ см}^{-1}$ , аналогичной ранее наблюдаемой при адсорбции этана на массивном оксиде галлия. Появление п.п. от сильно поляризованного C-H колебания является подтверждением существования в порах цеолита галлий-оксидных структур. Образование же оксоионов и более массивных полиядерных галлий-оксидных нанокластеров подтверждено методами квантовой химии.

Нагрев окисленного Ga/ZSM-5 в атмосфере этана до температуры 473 К приводит к образованию алкильных привитых групп, разрушение которых происходит только после вакуумирования катализатора при температурах выше 573 К. Полученные результаты можно объяснить протеканием следующих реакций, которые при повышенных температурах приводят к восстановлению трехвалентного галлия в атмосфере углеводорода в одновалентное состояние:



а при последующем нагреве:



Есть все основания полагать, что оксоионы галлия могут играть роль активных центров лишь на начальных стадиях реакции ароматизации легких



алканов. При длительном же проведении этой реакции дегидрирование алканов все же происходит на образующемся в процессе реакции одновалентном галлии.

### ***Взаимодействие катионов цинка в Zn/ZSM-5 с легкими углеводородами***

Проведено сравнение взаимодействия легких алканов (этана и пропана) с образцами Zn/ZSM-5, приготовленными методом импрегнирования раствором нитрата цинка или обработкой парами металлического цинка водородной формы цеолита ZSM-5. Исследования адсорбционных свойств и реакционной способности катализаторов в обоих случаях указывают на качественно схожие результаты.

Адсорбция алканов на Zn/ZSM-5 характеризуется сравнительно высокой прочностью: и этан, и пропан удается удалить с катализатора только при повышенных температурах  $\sim 373$  К. Независимо от метода приготовления образцов, адсорбция алканов приводит к сильному возмущению этих молекул, что проявляется при адсорбции этана или пропана появлением в ИК-спектрах очень интенсивной низкочастотной широкой п.п. С-Н колебаний с максимумами, соответственно, при 2727 или 2703  $\text{см}^{-1}$ . Согласно предложенному спектральному критерию активации адсорбированных молекул, появление этих полос связано с очень сильной поляризацией адсорбированных алканов, которая далее должна приводить к их гетеролитической диссоциации. Исследования показывают, что образование брэнстедовских кислотных центров и связанных с катионами цинка алкильных групп происходит при температурах выше 423 К, при этом происходит уменьшение интенсивности широкой полосы С-Н колебаний.

Дальнейший нагрев образцов с образовавшимися этильными или пропильными фрагментами до температуры 473 К приводит к появлению полосы с максимумом при 1934  $\text{см}^{-1}$ , которая отвечает валентным колебаниям гидридов цинка. При этом появляются слабые полосы с максимумами выше 3000  $\text{см}^{-1}$ , характерные для С-Н колебаний при двойной связи и относящиеся к образуемым соответствующим олефинам. После вакуумирования образцов при 573 К интенсивности п.п. привитых цинк-алкильных фрагментов и гидридов цинка уменьшаются, что свидетельствует о начале их разложения при этой температуре.

Было исследовано также взаимодействие образцов Zn/ZSM-5 с олефинами, которые являются продуктами дегидрирования и промежуточными веществами реакции ароматизации. Для этого было изучено взаимодействие этилена и

пропилена при комнатной температуре с катализаторами, приготовленными путем обработки парами цинка и содержащими в катионных позициях только изолированные двухвалентные катионы цинка. При контакте этилена или пропилена с цеолитом Zn/ZSM-5 при комнатной температуре в ИК-спектрах в обоих случаях наблюдается нарастание п.п. растущей олигомерной цепи и исчезновение полосы от С-Н колебаний при двойной С=С связи.

### *Сравнение механизма ароматизации легких алканов на катализаторах Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5*

**Спектральные данные.** Методом ИК-спектроскопии показано, что характер активации и превращений алканов (этана и пропана) на катализаторах Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 имеет разную природу. Это заключение можно сделать на основании простого сравнения ИК-спектров адсорбированных алканов на этих катализаторах. В качестве примера на рис. 12 представлены спектры этана, адсорбированного на этих образцах. Как видно из этого рисунка, вид этих ИК-спектров совершенно различен.

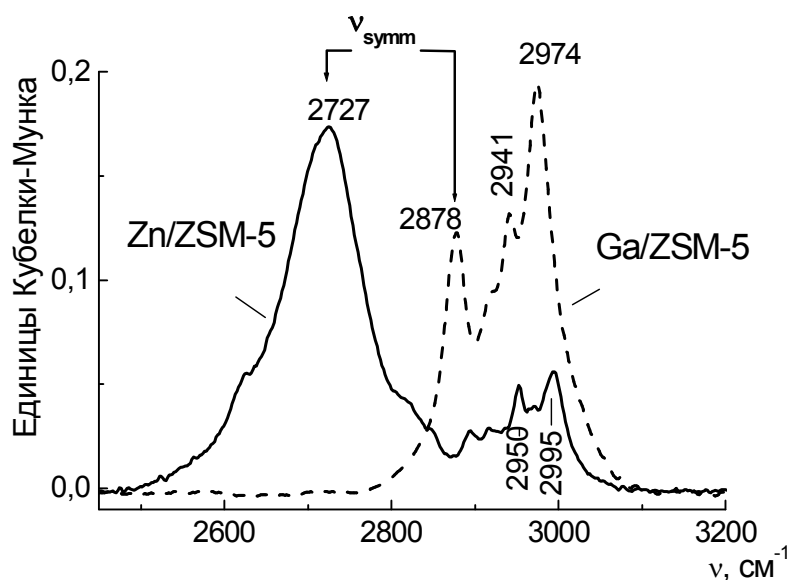


Рис 12. ИК-спектры этана, адсорбированного на образцах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 в области С-Н колебаний.

В спектрах этана и пропана, адсорбированных на Ga/ZSM-5, какие-либо сильно интенсивные п.п. не появляются. Это может свидетельствовать об отсутствии сильной поляризации химических связей адсорбированных алканов с участием кислотно-основных пар, и в этом случае не должна происходить гетеролитическая диссоциация углеводородов, а первой стадией превращения

является их окислительное присоединение к катионам  $Ga^+$  с образованием  $[H-Ga-C_nH_{2n+1}]^+$ .

В случае же цинковых образцов появление интенсивной п.п. C-H колебаний при адсорбции алканов на Zn/ZSM-5 связано с сильной поляризацией этих молекул на кислотно-основных парах, состоящих из изолированных катионов  $Zn^{2+}$  и основного кислорода решетки цеолита. Результатом такой поляризации алканов на Zn/ZSM-5 является их гетеролитическая диссоциация с образованием протонов и отрицательно заряженных углеводородных фрагментов, связанных с катионами цинка.

Исследование взаимодействия исходной водородной формы цеолита ZSM-5 с этиленом или пропиленом показывает, что реакция олигомеризации на бренстедовских кислотных центрах идет уже при комнатной температуре. Такие центры в случае Zn/ZSM-5 образуются в процессе реакции при взаимодействии алкана с двухвалентными катионами цинка и участвуют в дальнейшей реакции олигомеризации.

Выше на стр. 24-26 были представлены спектральные данные, указывающие на сильную поляризацию двойной C=C связи пропилена на двухвалентных катионах щелочноземельных металлов в цеолите Y. Сильная поляризация в случае катионов  $Zn^{2+}$  в цеолите Y приводит к олигомеризации молекул пропилена. Этот же эффект сильной активации двойной связи олефинов имеет место и в случае образцов Zn/ZSM-5. Поэтому есть основания полагать, что в цеолите Zn/ZSM-5 олигомеризация олефинов, как одна из стадий реакции ароматизации алканов, может происходить параллельно на двух центрах – на катионах двухвалентного цинка и на бренстедовских кислотных центрах.

Для образцов Ga/ZSM-5, содержащих одновалентный галлий, который слабо поляризует двойную связь олефинов, присутствие бренстедовских центров является необходимым для проведения реакции олигомеризации.

#### **Каталитическая активность Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 в превращении этана.**

Разница в механизмах активации алканов на Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5, установленных при спектральных исследованиях, должна иметь прямые последствия для наблюдаемых продуктов при каталитическом превращении углеводородов. Было изучено превращение этана на Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5, содержащих селективно изолированные катионы двухвалентного цинка или одновалентного галлия, соответственно. В табл. 4 представлены данные по

степени превращения этана и образующимся продуктам в зависимости от времени реакции.

Из табл. 4 видно, что конверсия этана на Zn/ZSM-5 гораздо выше, чем на Ga/ZSM-5, что согласуется со спектральными данными, поскольку этан гораздо легче активируется при более низких температурах на кислотно-основной паре  $Zn^{2+}$ - $O_{реш}$ , чем на катионах  $Ga^+$ . Однако образцы Ga/ZSM-5 проявляют большую стабильность при продолжительном проведении реакции. Единственным продуктом при превращении этана на Ga/ZSM-5 является этилен. Это объясняется отсутствием брэнстедовских кислотных центров в этих образцах. Для образцов Zn/ZSM-5 степень превращения этана существенно выше, а в продуктах реакции содержатся ароматические углеводороды, в основном – бензол.

Таблица 4

Степень превращения этана\* (X) и селективность\*\* (S) по этилену и ароматическим углеводородам от времени реакции (t) на катализаторах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5

t, мин	Zn/ZSM-5			Ga/ZSM-5		
	X, %	S <sub>этилен</sub> , %	S <sub>аром. уг.</sub> , %	X, %	S <sub>этилен</sub> , %	S <sub>аром. уг.</sub> , %
5	34	70	4	3	> 95	-
10	33	72	4	2	> 95	-
15	32	75	3	2	> 95	-
20	27	76	3	4	> 95	-
30	24	83	-	3	> 95	-
60	22	90	-	5	> 95	-
90	21	87	-	4	> 95	-
150	20	93	-	4	> 95	-

\*) Вес образца - 50 мг, объемная скорость газа – 100 мл/мин, содержание этана - 1 об. % в He, T= 823 K, P=1 атм

\*\*) Кроме этилена и ароматических углеводородов, другие продукты не наблюдались. В составе ароматических углеводородных продуктов обнаружены бензол и следы толуола и ксилола. Отклонение от 100% в составе продуктов связано с образованием кокса.

Образование ароматических продуктов в этом случае может быть объяснено регенерацией бренстедовских кислотных центров при гетеролитической диссоциации этана и протеканием олигомеризации на этих центрах и на самих двухвалентных катионах цинка. Присутствие таких центров приводит и к образованию кокса, что подтверждается балансом по углероду (табл. 4). Постепенная дезактивация образца Zn/ZSM-5 в ходе реакции приводит, с одной стороны, к понижению конверсии этана, а, с другой стороны, к увеличению выхода этилена и к уменьшению образованию кокса.

Таким образом, отсутствие регенерации бренстедовских центров при активации углеводородов на Ga/ZSM-5 приводит к стабильному и селективному превращению этана в этилен. В то же время Zn/ZSM-5 показывает более высокую начальную активность и селективность в образовании ароматических углеводородов, однако из-за коксообразования этот катализатор быстро дезактивируется.

Полученные спектральные и каталитические результаты по превращению легких алканов на Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 позволяют сделать следующие рекомендации по подбору эффективного катализатора и условий для реакции ароматизации этих углеводородов.

Для катализатора Zn/ZSM-5 с целью уменьшения бренстедовской кислотности в «работающем» катализаторе и для усиления его дегидрирующей функции наиболее эффективным является полное замещение протонов в исходном цеолите на катионы двухвалентного цинка.

В случае же Ga/ZSM-5 необходимо присутствие бренстедовских центров для последующей олигомеризации в катализаторе, что можно достичь при неполном замещении OH- групп цеолита катионами галлия на стадии модифицирования.

Добавление в реакционную смесь небольших количеств окислителей (например, N<sub>2</sub>O) способствует превращению образующихся в процессе реакции дигридов галлия при более низких температурах, разложение которых в реакции ароматизации является лимитирующей стадией. Это позволяет повысить активность катализатора при превращении легких алканов и за счет образуемых полиядерных оксоионов галлия. Кроме того, разложение гидридов галлия при высоких температурах в среде окислителей может приводить и к частичной регенерации бренстедовских кислотных центров, необходимых для реакции олигомеризации.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработано новое направление в исследовании механизма кислотно-каталитических гетерогенных реакций и активных центров кислотных и кислотно-основных катализаторов. Получены экспериментальные доказательства существования корреляции между интенсивностями ИК полос поглощения адсорбированных молекул углеводородов и их поляризацией, химической активацией и реакционной способностью.
2. Предложен новый спектральный критерий реакционной способности адсорбированных молекул углеводородов в гетерогенном катализе, когда их химическая активация является результатом поляризации реагирующих связей активными центрами. Согласно этому критерию, в том случае, если понижение частоты валентных колебаний адсорбированных углеводородов сопровождается увеличением интенсивности соответствующей полосы поглощения в ИК-спектре, активация соответствующей химической связи обусловлена ее поляризацией в результате адсорбции на активном центре.
3. Найдено, что распределение относительных интенсивностей ИК полос поглощения валентных С-Н колебаний адсорбированных алканов зависит от природы цеолита и введенного в него катиона металла, причем наиболее сильно возмущенными оказываются первоначально полностью симметричные С-Н колебания. Установлено, что относительные интенсивности полос этих колебаний в ИК-спектрах увеличиваются в указанной последовательности катионов и цеолитов:  $H^+ < Na^+ < Ba^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Mo^{\delta+}$  и  $Y < Mord \approx ZSM-5$ .
4. Предложен новый способ тестирования кислотных активных центров и кислотно-основных пар гетерогенных катализаторов. Показано, что в качестве *количественной* характеристики силы активного центра можно использовать величины как абсолютных, так и относительных интенсивностей ИК полос поглощения наиболее сильно поляризованных связей, участвующих в кислотно-каталитических превращениях углеводородов. Для тестирования силы льюисовских кислотных центров можно использовать как величину суммарной абсолютной интенсивности полос поглощения от всех валентных С-Н колебаний, так и величину относительной интенсивности низкочастотной полосы поглощения от первоначально полносимметричного С-Н колебания в

суммарном спектре всех полос поглощения С–Н колебаний адсорбированных алканов.

5. Предложен новый спектральный подход и методика для оценки реакционной способности гетерогенных катализаторов кислотного-основного типа в реакциях гетеролитической диссоциации и дегидрирования алканов с использованием адсорбции этана в качестве тестовой молекулы, даны практические рекомендации по подбору эффективных катализаторов дегидрирования. На основании найденных эмпирических закономерностей сделано заключение, что если при адсорбции этана относительная интенсивность ИК полосы поглощения полносимметричного С–Н колебания превышает 70%, а ее низкочастотный сдвиг больше  $120\text{ см}^{-1}$ , то на таком катализаторе должна происходить гетеролитическая диссоциативная адсорбция алканов с последующим дегидрированием.
6. Обнаружено явление анизотропии поляризуемости по колебательным координатам, вызываемое адсорбцией углеводородных молекул на активных центрах кислотных катализаторов. Установлено, что *абсолютные* интенсивности ИК полос поглощения различных связей адсорбированных углеводородов могут как увеличиваться, так и уменьшаться, по сравнению с аналогичными величинами для свободных молекул. Показано, что при адсорбции молекул углеводородов абсолютные интенсивности ИК полос поглощения наиболее поляризованных связей могут превосходить аналогичные величины для молекул в газовой фазе.
7. Показано, что для сложных концертных механизмов реакций с одновременным участием нескольких химических связей (олигомеризация этилена, изомеризация циклопропана в пропилен, раскрытие циклопропанового кольца) в качестве индекса реакционной способности адсорбированных молекул могут использоваться не только интенсивности ИК полос поглощения от основных валентных колебаний, но также и от составных колебаний, которые наиболее сильно вовлекаются в соответствующие элементарные стадии.
8. С использованием методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов проведено детальное исследование природы активных центров и реакционной способности катионов галлия в цеолите Ga/ZSM-5 при взаимодействии с водородом, углеводородами ( $\text{C}_2\text{-C}_3$ ),  $\text{N}_2\text{O}$ , водой и  $\text{CO}$ .

Показано, что в модифицированном галлием высококремнеземном цеолите ZSM-5 при восстановлении образуются катионы  $\text{Ga}^+$ , а при окислении – оксоионы  $[\text{Ga}=\text{O}]^+$  или полядерные кластеры оксоионов. При повышенных температурах катионы  $\text{Ga}^+$  способны диссоциативно адсорбировать молекулярный водород и легкие алканы по реакции окислительного присоединения, превращаясь в  $[\text{H}-\text{Ga}^{3+}-\text{H}]^+$  и  $[\text{H}-\text{Ga}^{3+}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ , соответственно. Установлено, что при высокой температуре катионы трехвалентного галлия в виде оксоионов  $[\text{GaO}^+]$  восстанавливаются в атмосфере водорода или алканов до  $\text{Ga}^+$ .

9. Изучен механизм ароматизации легких алканов на катализаторах Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5, рассмотрены элементарные стадии и структура интермедиатов. Методом ИК-спектроскопии получены экспериментальные доказательства того, что реакция на этих катализаторах протекает по двум разным механизмам, различающихся взаимодействием алканов и образующихся олефинов с катализаторами. Даны рекомендации по подбору эффективных катализаторов Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 и условий для реакции ароматизации легких алканов.

### Список цитируемой литературы

1. Pidko E. A., van Santen R.A. Activation of light alkanes over  $\text{Cd}^{2+}$  ions in ZSM-5 zeolite: a theoretical study // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. – P. 68–70.
2. Kazansky V.B., Pidko E.A. A new insight in the unusual adsorption properties of  $\text{Cu}^+$  cations in Cu-ZSM-5 zeolite // *Catalysis Today.* 2005. – V. 110. – P. 281–293.
3. Pidko E. A., van Santen R. A. The conformations of alkanes adsorbed on zeolitic cations // *ChemPhysChem.* 2006. – V. 7. – P. 1657–1660.
4. Senchenya I.N. , Kazansky V.B. Quantum chemical studies of ethylene interaction with zeolite OH-groups // *Catal. Lett.* – 1991. – V. 8. – P. 317-326.
5. Frash M.V., Kazansky V. B., Rigby A. M., van Santen R. A. Density functional and Hartree–Fock calculations on the cyclopropane ring intermediates involved in the zeolite-catalyzed skeletal isomerization of hydrocarbons and in the carbon isotope scrambling in 2-propyl cation // *J. Phys. Chem.* – 1997. – V. 101. – P. 5346-5351.



### Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Субботина И.Р., Шелимов Б. Н., Казанский В.Б. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия алканов с Бренstedовскими кислотными центрами H-форм цеолитов // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43 – № 3. – С. 445-452.
2. Субботина И.Р., Казанский В.Б. ИК спектроскопическое изучение адсорбции этилена и его олигомеризации на водородной форме морденита // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. –43. – №1. – С. 125-131.
3. Субботина И.Р., Казанский В.Б. ИК спектроскопическое изучение адсорбции циклопропана на цеолите HY. I. Адсорбция и превращение циклопропана на натриевой и водородной формах цеолита Y // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – №4. – С. 608-613.
4. Субботина И.Р., Казанский В.Б. “ИК-спектроскопическое изучение адсорбции циклопропана цеолите Y. II. Адсорбция и превращения циклопропана на Na и Ca формах цеолита Y // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44. – №6. – С. 930-936.
5. Kazansky V.B., Subbotina I.R., van Santen R.A. and Hensen E.J.M. DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced GaZSM-5 prepared by impregnation. I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for the reduced gallium ions // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 227. – P. 263-269.
6. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Kröhnert J., Jentoft F.C., Schlögl R. IR extinction coefficients of hydrocarbons adsorbed by zeolites as a measure of their chemical activation via polarization // Abstracts of the 7<sup>th</sup> European Congr. on Catal., (EUROPACAT-7, Sophia, Bulgaria, 28 August -1 September, 2005). – P67 (OF2-13).
7. Kazansky V.B., Subbotina I.R., Rane N., van Santen R.A. and Hensen E.J.M. On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by Zn<sup>2+</sup> and Ga<sup>1+</sup> cations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – V. 7. – P. 3008-3092.
8. Kazansky V.B., Subbotina I.R., van Santen R.A. and Hensen E.J.M. DRIFTS study of the nature and chemical reactivity of gallium ions in Ga/ZSM-5: II. Oxidation of reduced Ga species in ZSM-5 by nitrous oxide or water // Journal of Catalysis. – 2005. – V. 233. – P. 351-358.
9. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Kröhnert J., Jentoft F.C., Schlögl R. Intensities of IR bands as a criterion for the activation of adsorbed hydrocarbon // Proceedings of the

- Gordon Research Conference on Catalysis (Colby-Sawyer College, New London, NH, USA, June 25-30, 2006) – C6.
10. Kazansky, V. B.; Subbotina I.R., Pronin, A. A.; Schlogl, R.; Jentoft, F. C. Unusual Infrared Spectrum of Ethane Adsorbed by Gallium Oxide // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 7975-7978.
  11. Kazansky V.B., Subbotina I.R., Jentoft F. Intensities of combination IR bands as an indication of the concerted mechanism of proton transfer from acidic hydroxyl groups in zeolites to the ethylene hydrogen-bonded by protons // *Journal of Catalysis.* – 2006. – V. 240. – P. 66-72.
  12. Kazansky V.B., Subbotina I.R., Jentoft F., Schlögl R. Intensities of C-H IR stretching bands of ethane and propane adsorbed by zeolites as a new spectral criterion of their chemical activation via polarization resulting from stretching of chemical bonds // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 17468-17477.
  13. Pidko E.A., Xu J., Mojet B.L., Lefferts L., Subbotina I.R., Kazansky V.B., van Santen R. A. Interplay of bonding and geometry of the adsorption complexes of light alkanes within cationic faujasites. Combined spectroscopic and computational study // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 22618-22627.
  14. Казанский В. Б., Субботина И. Р. Сравнительное исследование методом ИК-спектроскопии активации легких парафинов на цеолитах ZnZSM-5 и GaZSM-5 // *Материалы VII Российской конференции "Механизмы каталитических реакций"* (Санкт-Петербург, 3-8 июля 2006 г.). – PP-III-5.
  15. Jentoft F.C., Kröhnert J., Schlögl R., Subbotina I.R., Kazansky V.B. IR Extinction coefficients as a criterion for chemical activation upon adsorption // *Материалы Симпозиума по физической химии немецкого сообщества им. Бунзена (Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Graz, Austria, May 17–19, 2007)* – P. 116-117 – C10.
  16. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Schlögl R., Jentoft F.C. IR Extinction coefficients as a measure of chemical activation of hydrocarbons via polarization // *Материалы 40-го Немецкого симпозиума по катализу (40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, March 14–16, 2007)* – P 56.
  17. Субботина И.Р., Соколова Н.А., Кузмин И.В., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Адсорбционные свойства модифицированного галлием цеолита ZSM-5 после окислительной обработки по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения и квантово химических расчетов. 1. Взаимодействие с водородом и

- этаном // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – С. 785-791.
18. Kazansky V.B., Subbotina I.R., Jentoft F.C., Schlögl R. Intensities of IR stretching bands as a new spectral criterion of chemical activation of adsorbed molecules via their polarization by the active sites in the acid heterogeneous catalysis // Proceedings of Russian-German Seminar on Catalysis (Novosibirsk-Altai Mountains, Russia, 2007). – PL-3.
  19. Субботина И.Р., Соколова Н.А., Кузмин И.В., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Адсорбционные свойства модифицированного галлием цеолита ZSM-5 после окислительной обработки по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения и квантово химических расчетов: II Взаимодействие с СО и водой. // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – №1. – С. 157-163.
  20. Субботина И.Р., Казанский В.Б. Использование ИК-спектров адсорбированных молекул этана и пропана для характеристики силы активных центров в цеолитах и анализа активации в этих парафинах С-Н связей // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – № 1. – С. 147-156.
  21. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Jentoft F.C., Schlögl R. IR extinction coefficient as a criterion for chemical activation upon adsorption: propene interaction with cationic forms of Y zeolite // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International FEZA Conference (Conference of the Federation of European Zeolite Associations, Paris, France, 2-6 September, 2008). – PI-G09.
  22. Субботина И.Р., Казанский В.Б. Два механизма ароматизации легких углеводородов на цеолитах Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 // Материалы 5-й Всероссийской цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 8-11 июня 2008) – С. 68. – УД К02.
  23. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Jentoft F.C., Schlögl R. IR extinction coefficient as a criterion for chemical activation upon adsorption: propene interaction with cationic forms of Y zeolite // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2008. – V. 174 B. – P. 849-852.
  24. Jentoft F.C., Kröhnert J., Schlögl R., Subbotina I.R., Kazansky V.B. IR Extinction coefficients as a measure of chemical activation upon adsorption: Interaction of hydrocarbons with zeolites and other oxides // Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Congr. on Catal. (Seoul, Korea, 13-18 July 2008). – P-24-01.
  25. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Sokolova N.A., Jentoft F. C., Krohnert J. A new approach to evaluate the activation of chemical bonds of adsorbed hydrocarbons in

- heterogeneous acid –base catalysis // Proceedings of the 6<sup>th</sup> World Congress on Catalysis by Acids and Bases (Genova, 10-14 May, 2009). – V. 2. – P2-27. – P. 173.
26. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Jentoft F.C., Schlögl R. A Novel approach in the study of activation of chemical bonds in adsorbed hydrocarbons resulting from their polarization by active sites of acid catalysts // Proceedings of the VIII International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions -MCR-2009 (Novosibirsk Scientific Centre, Russia, June 29 - July 2 2009). – OP<sub>20</sub>-II-1.
  27. Subbotina I.R., Sokolova N.A., Pronin A.A., Kazansky V.B. DRIFT and Quantum chemical studies of methane adsorption and activation by cationic forms of mordenite // Proceedings of the VIII International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions - MCR-2009 (Novosibirsk Scientific Centre, Russia, June 29 - July 2 2009). – PP-II-51.
  28. Kazansky V.B., Subbotina I.R. Intensities of IR bands of surface OH groups or of the C–H stretching bands of adsorbed molecules – a new spectral criterion of activation of chemical bonds in heterogeneous acid catalysis via their polarization // Proceedings of the International conference “Organic Nanophotonics”, ICON-RUSSIA 2009, Symposium “Molecular Photonics” (St-Petersburg , June 21-28 2009). – P. 103.
  29. Jentoft F.C., Kröhnert J., Subbotina I.R., Kazansky V.B. A Novel method to assess activation on surfaces // Proceedings of the 21st National Annual Meeting (San Francisco, California, USA, June 7-12, 2009) – OD19.
  30. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Kröhnert J., Jentoft F.C. Integral absorption coefficients of C–H stretching bands in IR spectra of ethane adsorbed by cationic forms of Y zeolite // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 839–844.
  31. Субботина И.Р., Казанский В.Б. Два альтернативных механизма ароматизации легких углеводородов на цеолитах Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5 // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – №1. – С. 14–18.
  32. Subbotina I. R. New spectral assessing of paraffins dehydrogenation ability of acid-base catalysts // Proceedings of the 16th International Zeolite Conference (Sorrento, Italy, July 4-9, 2010) – RRR 38.
  33. Sokolova N.A., Subbotina I. R. Strong polarization and transformation at moderate temperature of ethane adsorbed on zeolite Mo/Y prepared by CVD method from molybdenum hexacarbonyl // Proceedings of the 16th International Zeolite Conference (Sorrento, Italy, July 4-9, 2010) – RRR 37.