





**ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ
НА ГИДРИДАХ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Избранные труды
Том 1

Лунин В.В.

Москва
2025

УДК 541.412.542.97

ББК 24,5

Л 84

Лунин В.В. Гетерогенный катализ на гидридах интерметаллических соединений. Избранные труды. Том 1. — М.: РАН. — 2025 — 143 с.

В сборнике представлены труды академика В.В. Лунина и его школы в области изучения гетерогенно-каталитических реакций на гидридах интерметаллических соединений. Работы по данной тематике легли в основу исследований по хранению и использованию водорода в качестве источника энергии.

Во вводной статье редакционной коллегии приводится аннотационный обзор трудов В.В. Лунина, посвященных исследованиям гидридов интерметаллических соединений.

Книга будет интересна исследователям, работающим в области физической химии, гетерогенного катализа, материаловедения, химических процессов, экологии, альтернативной водородной энергетики.

ISBN 978-5-907645-61-5

© В.В.Лунин, 2025

© Редколлегия, авторы предисловия и вводной статьи: Чернавский П.А., Кузнецова Н.Н., Богдан В.И., Локтева Е.С., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богатова Т.В., Богдан Е.В.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Чернавский П.А., Кузнецова Н.Н., Богдан В.И., Локтева Е.С., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богатова Т.В., Богдан Е.В.</i>	10
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРИДОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГЕКСЕНА-1 <i>Лунин В.В., Бондарев Ю.М., Падурец Л.Н., Кондратьев С.И., Чертков А.А.</i> ..	24
МЕХАНИЗМ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Лунин В.В., Дейнека В.И., Платэ А.Ф.</i>	27
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ <i>Лунин В.В.</i>	31
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРИДОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ <i>Лунин В.В., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А.</i>	36
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ Zr-Ni-H <i>Лунин В.В., Нефедов В.И., Жумадилов Э.К., Рахамимов Б.Ю., Чернавский П.А.</i>	40
МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО НИКЕЛЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НЕМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Кринчик Г.С., Никитин Л.В., Лунин В.В., Чернавский П.А.</i>	43
НОВЫЙ СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ <i>Лунин В.В., Асхабова Х.Н., Романовский Б.В.</i>	47
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПИРИДИНА НА ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ <i>Лунин В.В., Галафеев В.А., Спиридонова А.Б., Платэ А.Ф.</i>	50

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Zr-Ni-Cu-H	
<i>Лунин В.В., Нефедов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А.</i>	56
ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Zr-Ni ОТ ОБЪЕМНОГО СОСТАВА И СПОСОБА ОБРАБОТКИ	
<i>Лунин В.В., Нефедов В.И., Чулков Н.Г.</i>	58
ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ	
<i>Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Рябченко П.В.</i>	65
РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ZrCoH_{2,88} и HfCoH_{2,88}	
<i>Фидлер Р., Чулков Н.Г., Соловецкий Ю.И., Лунин В.В., Нефедов В.И.</i>	69
ГИДРИРОВАНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	
<i>Лунин В.В., Крюков О.В., Савельев М.М., Латидус А.Л.</i>	72
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ГИДРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ Ni и Co, В ГИДРИРОВАНИИ СО	
<i>Лунин В.В., Крюков О.В., Кожинский С.О., Брук И.А., Савельев М.М., Латидус А.Л.</i>	77
ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОГО H-D-ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ZrNiH	
<i>Лунин В.В., Чулков Н.Г., Степанов Ю.П.</i>	84
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ П-БЕНЗОХИНОНА	
<i>Лунин В.В., Колесникова С.В., Кузнецова Н.Н., Добросердова Н.Б., Голубев В.Б.</i>	88
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРИДА ZrNiH_{2,8}	
<i>Чернавский П.А., Лунин В.В.</i>	94
ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ	
<i>Рябченко П.В., Чернавский П.А., Цейтлин И.Л., Лунин В.В.</i>	98
ГИДРИРОВАНИЕ ХИНОНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ НА Pt- И Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	
<i>Богдан В.И., Лунин В.В.</i>	104
ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АКЦЕПТОРОВ ВОДОРОДА	
<i>Четина О.В., Лунин В.В., Исагулянци Г.В.</i>	110

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ $ZrNiH_{2,8}$ НА ТЕРМОДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА И СТРУКТУРУ ОКСИДНОГО СЛОЯ	
<i>Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В.</i>	117
О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В СПИРТОВО ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
<i>Лунин В.В., Локтева Е.С.</i>	121
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИД – ОКСИД НА АБСОРБЦИЮ ВОДОРОДА	
<i>Лунин В.В., Четина О.В.</i>	126
ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИД $ZrNiH_x$	
<i>Мановян К.А., Киселев В.В., Воронина Г.В., Воронова Л.В., Лунин В.В.</i>	131
ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ 1,1,2-ТРИХЛОР-1,1,2-ТРИФТОРЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ $TiNiH_x$	
<i>Кузнецова Н.Н., Локтева Е.С., Лунин В.В., Юдина С.Л.</i>	136
СПИСОК ВКЛЮЧЕННЫХ В СБОРНИК СТАТЕЙ В.В. ЛУНИНА	141

ПРЕДИСЛОВИЕ

Валерий Васильевич Лунин (31.1.1940–9.3.2020) прожил долгую и интересную жизнь. Он родился в д. Богдановка Орловской области. После войны семья переехала в соседнюю Брянскую область, в село Красный Рог, где прошло детство мальчика, здесь он окончил среднюю школу, мечтал учиться дальше, мечтал поступить в Московский университет. Ему с трудом удалось получить паспорт (с 1935 до 1957 года сельское население СССР не имело паспортов) и приехать в Москву. Поступление в Московский университет состоялось год спустя, и Валерий Лунин стал студентом химического факультета. Будучи общественно активным молодым человеком, он успел поработать на комсомольской стройке. После службы в армии вернулся на факультет, отлично его закончил и поступил в аспирантуру. С этого времени вся жизнь В.В. Лунина связана с химическим факультетом, с университетом. Преподавал сначала на кафедре химии нефти и органического катализа, под руководством своего мудрого наставника А.Е. Агрономава защитил кандидатскую диссертацию; затем, уже в зрелом возрасте, в конце 1980-х, будучи доктором наук, сам возглавил лабораторию катализа и газовой электрохимии на кафедре физической химии. Будучи уже опытным руководителем, общественным деятелем (с 1990 года по 1993 год – депутат Верховного Совета РСФСР), в 1992 году, когда были впервые за много лет объявлены выборы декана химфака, Валерий Васильевич выдвинул свою кандидатуру – и победил. Это был не только успех и признание, но и огромная, тяжелая ноша – коллектив численностью более 1200 человек сотрудников и примерно столько же студентов и аспирантов, обширное «хозяйство» (здания, лаборатории, практикумы и пр.), а за окном – 1990-е годы, когда кругом дефицит всего, инфляция и прочие сложности этого периода. В 1994 году коллектив кафедры физической химии обратился к В.В. Лунину с просьбой взять на себя еще и руководство кафедрой, самой большой на химфаке (около 300 сотрудников). Эти две нелегкие ноши – химический факультет и кафедру физической химии – Валерий Васильевич достойно нес на своих плечах четверть века.

В.В.Лунин обладал исключительным чутьем к новым, прорывным направлениям научных исследований.

В самом начале своей научной карьеры В.В. Лунин занимался исследованием каталитических реакций в присутствии гидридов металлов и интерметаллических соединений. Этой теме посвящены его кандидатская и докторская диссертации, под его руководством выполнены около 20 диссертационных исследований. Опубликованные В.В. Луниным и его школой труды опередили свое время: позже эта тематика стала очень востребованной и легла в основу работ по хранению и использованию водорода в качестве источника энергии.

В книге собраны труды В.В. Лунина и его школы в области изучения гетерогенно-каталитических реакций на гидридах интерметаллических соединений. Это работы 1975–1994 годов, опубликованные в разных отечественных научных журналах, сегодня их непросто найти в библиотеках, а в оцифрованном виде данный период времени не представлен. Предваряет сборник авторский аннотационный обзор тематических исследований коллег, учеников В.В. Лунина, по его работам в области исследования физико-химических и каталитических свойств интерметаллических соединений и гидридов на их основе.

*Чернавский П.А., Кузнецова Н.Н., Богдан В.И., Локтева Е.С.,
Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богатова Т.В., Богдан Е.В.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чернавский П.А., Кузнецова Н.Н., Богдан В.И., Локтева Е.С.,
Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богатова Т.В., Богдан Е.В

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Значительное место в процессах химической промышленности, нефте- и газопереработки, углехимии, фарминдустрии, экологии занимают реакции с участием водорода: гидрирование, дегидрирование, гидрогенолиз, гидрокрекинг, гидродегалогенирование, а также синтез Фишера-Тропша и гидрирование CO_2 . Для проведения этих реакций и процессов необходимо генерирование активных форм водорода на поверхности катализаторов. Зачастую эта стадия лимитирует скорость реакции. Значительную долю многотоннажных гидрогенизационных процессов приходится проводить с использованием высоких давлений. В цикле работ академика РАН, профессора МГУ имени М.В. Ломоносова В.В. Лунина, опубликованных в 1975–1990 гг., наглядно продемонстрирована перспективность применения в процессах с участием водорода новых активных и селективных катализаторов на основе гидридов интерметаллических соединений [1–24].

Интерметаллические гидриды – это стехиометрические металлические соединения, в состав которых входят переходные d- и f- элементы, широко используемые в катализе. Водород в них рассматривают как элемент внедрения, являющийся донором электронов. Уникальная способность интерметаллидов поглощать значительное количество водорода, а при повышении температуры выделять его – создает потенциальную возможность для использования этих соединений в качестве катализаторов в реакциях с участием водорода. Принципиальным отличием гидридов интерметаллидов от известных каталитических систем с включением водорода является большой запас водорода. При выделении водорода из объема интерметаллида на его поверхности создается стационарная концентрация активированного водорода. Поглощение и выделение водорода из гидридов сопровождается фазовыми переходами и изменениями как объемной структуры интерметаллидов, так и структуры поверхности. Такая перестройка поверхностной структуры обуславливает каталитические свойства гетерогенных катализаторов на основе гидридов интерметаллидов.

Свойства катализаторов на основе гидридов интерметаллидов

Гидриды интерметаллических соединений (ГИМС) представляют собой соединения, в которых в качестве гидридообразующего компонента используются переходные металлы IV и V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb), а в качестве второго компонента – входящие в состав многих промышленных катализаторов металлы VIII группы (Ni, Co, Fe). Эти системы способны поглощать большое количество водорода. В отличие от гидридов металлов (ZrH_2 , TiH_2), термостабильность ГИМС можно регулировать в широких пределах путем изменения соотношения и природы компонентов.

Каталитические процессы на ГИМС обладают рядом своеобразных особенностей, обусловленных как сегрегационными процессами исходных интерметаллических соединений, так и наличием водородной подсистемы [1–24]. Гидрирование непредельных углеводородов в присутствии катализаторов на основе ГИМС сопровождается гетерофазным обменом водорода в объеме и на поверхности катализатора с водородом газовой фазы [1]. Водород в составе ГИМС принимает непосредственное участие в каталитических реакциях [2]. Водород выделяется на поверхность в атомарном состоянии, что обуславливает высокую активность гидридных катализаторов. Скорость выделения водорода зависит от наличия на поверхности ГИМС адсорбированных молекул, а также от состояния поверхности и определяется не диффузией в кристаллической фазе, а количеством «свободных» центров на ее поверхности [1–4]. Пополнение запаса водорода в кристаллической фазе катализатора происходит за счет взаимодействия с водородом газовой фазы. Процесс этот протекает, по крайней мере, в две стадии: диссоциация хемосорбированных на поверхности молекул водорода и переход образующихся атомов водорода с адсорбционных центров в объем катализатора. Перечисленные свойства катализаторов на основе ГИМС делают их принципиально отличными от традиционных катализаторов гидрогенизации.

При контакте с воздухом на поверхности ГИМС образуется тонкий поверхностный слой оксида, препятствующий дальнейшему окислению. Вместе с тем, именно состав и структура поверхностного слоя, а также его диффузионная проницаемость для водорода определяют каталитические свойства гидридов.

Известно, что при контакте металлического сплава с каким-либо адсорбатом поверхность сплава обогащается тем компонентом сплава, который обладает большей энергией связи с данным адсорбатом. Отсюда, в частности, следует, что при контакте с кислородом в первую очередь окисляется компонент сплава, обладающий бóльшим сродством к кислороду. Например, стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования оксидов никеля и циркония составляют соответственно $\Delta G_{NiO} = -211,58$

и $\Delta G_{\text{ZrO}_2} = - 1039,7$ кДж/моль, т. е. $\delta(\Delta G) = - 828,12$ кДж/моль. Следовательно, в интерметаллиде ZrNi должно наблюдаться селективное окисление циркония. Окисление сопровождается диффузией катионов циркония из подокалинного слоя к поверхности. Это, в свою очередь, приводит к обеднению подокалинного слоя цирконием и, следовательно, обогащению его никелем. Аналогичная картина наблюдается при окислении сплавов циркония с железом, циркония с кобальтом, гафния с никелем и других. Во всех вышеперечисленных интерметаллидах металлы IV и V групп являются селективно окисляющимися компонентами.

Известно, что ни одно из интерметаллических соединений металлов IV и V групп с металлами подгруппы железа не обладает ферромагнитными свойствами из-за отсутствия в этих соединениях обменного взаимодействия, отвечающего за ферромагнетизм. Однако в процессе окисления упомянутых интерметаллидов наблюдается появление ферромагнетизма [2]. Это указывает на образование фазы ферромагнитного металла в процессе окисления. Исследование поверхности интерметаллидов с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии и магнитооптического метода показывает, что в процессе окисления происходит сегрегация более благородного компонента сплава на поверхности с выделением фазы металла подгруппы железа [5]. В частности, для системы ZrNi методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что поверхность исходного сплава покрыта нестехиометрическим оксидом циркония ZrO_{2-x} . Относительное соотношение Ni/Zr в приповерхностном слое составляет 0,2–0,3. Однако исходный интерметаллид не обладает ферромагнитными свойствами, но экспозиция сплава ZrNi при температуре $\leq 200^\circ\text{C}$ в присутствии даже незначительного количества кислорода (10^{-1} Торр) приводит к появлению ферромагнитных свойств. Об этом свидетельствуют результаты измерения магнитной восприимчивости и исследования ферромагнитного резонанса (ФР).

Исходные образцы ZrNi и его гидроксида не давали сигнала ФР. После нагревания образцов при 300°C в течение 30 мин на воздухе появлялся интенсивный асимметричный сигнал ($\Delta H = 1300$ Э), характерный для кристаллического никеля. Дальнейшее нагревание сопровождалось увеличением интенсивности и уширением линии ФР ($\Delta H = 2400$ Э), что указывает на рост концентрации никеля и укрупнение его кристаллов. Одновременно с появлением сигналов ФР происходит резкое увеличение магнитной восприимчивости исследуемых образцов. Характер зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля (отсутствие остаточной намагниченности и нулевое коэрцитивной силы) на ранних стадиях окисления указывает на суперпарамагнитные свойства образующихся в результате окислительной сегрегации частиц никеля.

Рентгенофазовый анализ образцов ZrNiH_x ($1,4 < x < 2,8$), окисленных в тех же условиях, показал, что их кристаллическая структура соответствует структуре гидроксида интерметаллида. На дифрактограммах наблюдались очень слабые широкие рефлексии, соответствующие металлическому ни-

келю. Эти данные позволяют предположить, что процесс разрушения гидридной фазы и выделения фазы никеля протекает только в приповерхностном слое.

Для исследования структуры поверхностного слоя интерметаллидов и их гидридов был применен магнитооптический метод [2]. Метод основан на использовании экваториального эффекта Керра, заключающегося в изменении интенсивности отраженного от поверхности исследуемого образца света при изменении магнитного поля. Величину относительного изменения интенсивности отраженного света при экваториальном намагничивании определяли по формуле $\delta_s = (R - R_0)/R$, где R и R_0 – интенсивность отраженного света на Р-компоненте в ненамагниченном и намагниченном состоянии соответственно. Метод позволяет оценить относительную концентрацию ферромагнитной фазы в слое толщиной до 30 нм.

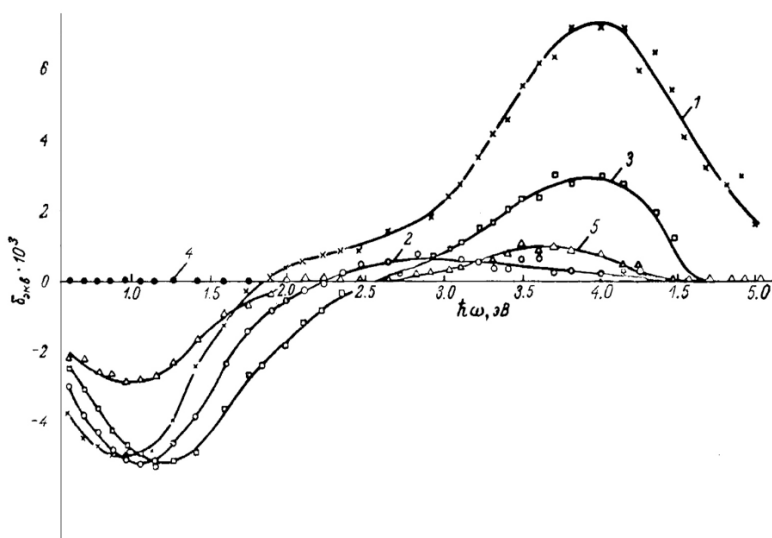


Рис. 1. Экваториальный эффект Керра: 1 – поликристаллический никель, 2 – интерметаллид ZrNi после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 6 ч, 3 – гидрид ZrNiH_{2,8} после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 6 ч, 4 – интерметаллид ZrNi после экспозиции на воздухе при 200°C в течение 3 ч [6].

На рис. 1 представлена зависимость величины экваториального эффекта Керра от энергии квантов падающего света для следующих образцов: поликристаллического никеля; интерметаллида ZrNi, прогретого на воздухе при 200°C в 6 часов; гидрида ZrNiH_x, прогретого на воздухе в тех же условиях. Как видно из рис. 1, в видимой и ИК-областях спектра кривые для Ni и образцов, прогретых в течение 6 ч, сходны. Эти результаты свидетельствуют о появлении в процессе окисления интерметаллида ZrNi и соответствующего гидрида ферромагнитного слоя никеля. Существенно, что после незначительной полировки окисленных образцов ферромагнитный эффект исчезает. Этот факт указывает на то, что структурные изменения, вызванные окислением, происходят только в приповерхностном слое катализаторов. Уменьшение эффекта по отношению к чистому никелю в коротковолновой

магнитооптического спектра свидетельствует о наличии над ферромагнитным слоем никеля неферромагнитного слоя оксида, прозрачного в ИК- и видимой областях спектра. Из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 1 видно, что на гидриде оксидный слой заметно тоньше, чем на интерметаллиде.

Исследование поверхностного слоя интерметаллидов и их гидридов методом рентгеновской электронной спектроскопии (РФЭС) подтвердило результаты магнитооптического исследования и позволило получить дополнительную информацию о механизме процесса окислительной сегрегации. По данным [10], как в исходных образцах интерметаллида и его гидрида, так и в образцах после окислительной обработки, цирконий в приповерхностном слое находится только в окисленной форме. Эти данные получены методом ионного травления. Зависимости относительного распределения Ni и Zr в поверхностном слое интерметаллида $ZrNi$ $ZrNiH_x$ после окисления

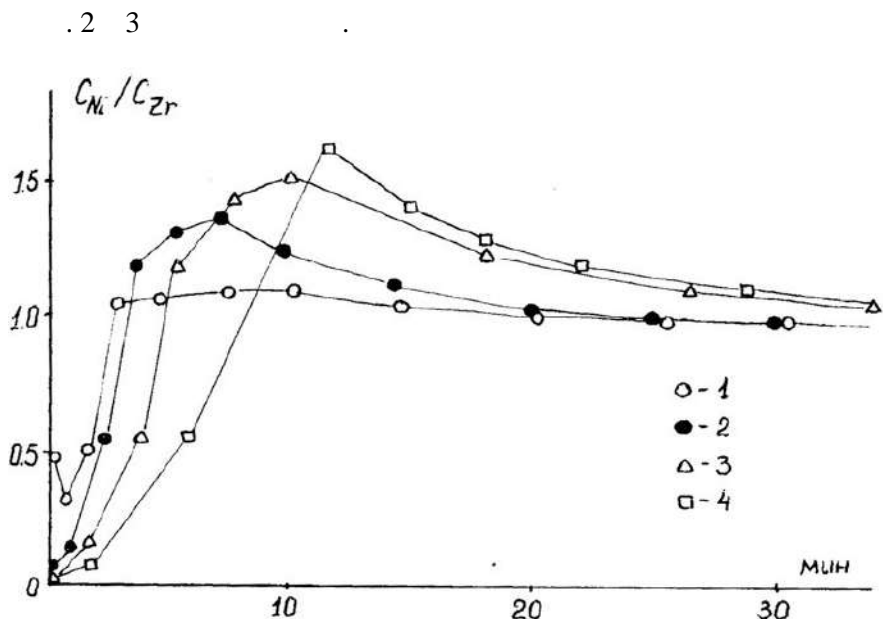


Рис. 2. Соотношение C_{Ni}/C_{Zr} интерметаллида $ZrNi$ при прогреве на воздухе при $200^\circ C$: 1 — исходный образец, 2 — образец, окисленный в течение 80 мин, 3 — образец, окисленный в течение 160 мин, 4 — образец, окисленный в течение 320 мин [10].

Каждые 10 минут травления ионами Ag соответствует удалению с поверхности слоя толщиной 2 нм. Как видно из рис. 2, в интерметаллиде поверхностный слой на глубину 1–4 нм обогащен оксидом ZrO_{2-x} , далее следует слой, обогащенный никелем, и только на глубине 40 нм достигается стехиометрический состав. Такой порядок распределения элементов по глубине поверхностного слоя характерен как для интерметаллида, так и для его гидрида (рис. 3).

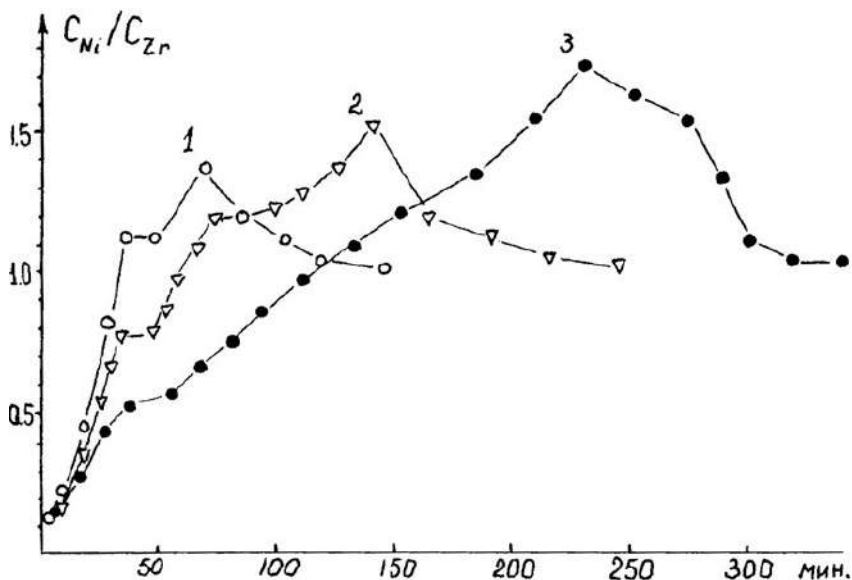


Рис. 3. Зависимость отношения C_{Ni}/C_{Zr} от времени ионного травления поверхности гидрида $ZrNiH_x$: 1 – исходный гидрид, 2 – гидрид, окисленный 50 мин, 3 – окисленный 100 мин [6].

Аналогичные изменения состава поверхностного слоя наблюдались после окислительной обработки интерметаллидов $HfNi$, $ZrCo$, $HfCo$, $ZrNiCu$ и их гидридов [6, 7]. Сопоставление данных РФЭС и магнитооптики позволяет сделать определенные выводы относительно состояния никеля в подокалинном слое. Магнитооптическое исследование показывает, что, начиная с некоторого момента окисления, интерметаллид обнаруживает поверхностный ферромагнетизм. Следовательно, в подокалинной области содержится чистый никель, поскольку известно, что уже 8 ат.% примесей неферромагнитного металла в никеле понижают температуру Кюри никеля до комнатной. С другой стороны, данные РФЭС показывают, что максимальное обогащение подокалинного слоя никелем не превышает 60–70%. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что после окисления никель представлен в подокалинном слое в виде кристаллитов, вкрапленных в матрицу ZrO_{2-x} или в исходного интерметаллида. При этом кристаллиты никеля на ранних стадиях окислительной обработки обладают суперпарамагнитными свойствами, а с увеличением времени окисления наблюдается агрегация частиц никеля. Магнитные гранулометрические исследования показывают, что окислительная обработка при $250^{\circ}C$ в течение 30 мин приводит к образованию частиц никеля размером 4 нм, а через 1 час размер увеличивается до 9,5–10,0 нм. Исследование временной зависимости остаточной намагниченности показало, что после 4-х часов окисления система проявляет значительную магнитную вязкость, которая отсутствует на начальных

Это указывает на агрегацию частиц никеля и появление многодоменных частиц. Зависимость размера частиц никеля от времени и предварительного окисления открывает широкие возможности регулирования среднего размера частиц каталитически активного металла.

Для проведения окислительной сегрегации в интерметаллидах и их гидридах требуются достаточно жесткие условия. На рис. 4 показаны

интерметаллида $ZrNi$ и его гидрои
получены магнитооптическим методом.

. Данные

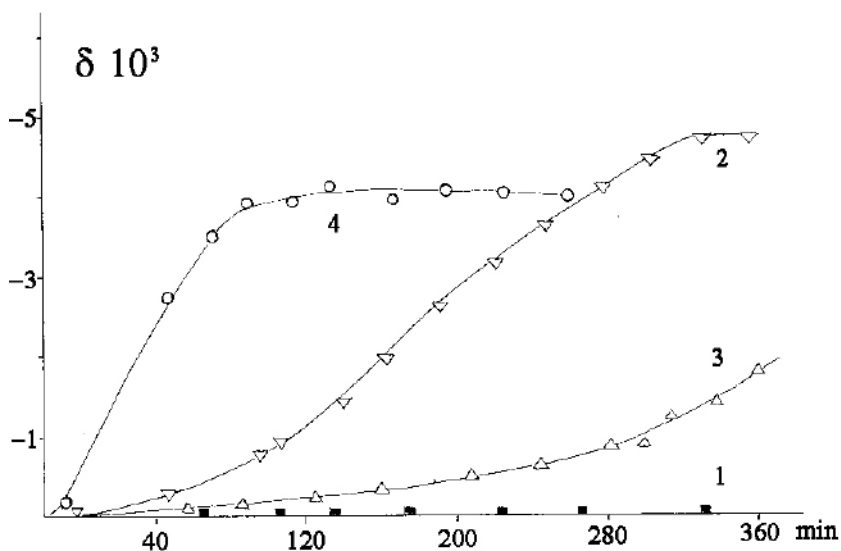


Рис. 4. Зависимость экваториального эффекта Керра от времени окисления интерметаллида $ZrNi$ и гидрои $ZrNiH_{2,8}$ ($h\omega = 1,14$ эВ): $ZrNi$ 1 – 100°C; 2 – 200°C; $ZrNiH_{2,8}$; 3 – 100°C; 4 – 200°C [6].

Как видно из рис. 4, скорость формирования поверхностного ферромагнитного слоя никеля в случае гидрои (кривые 3, 4) значительно выше, чем в интерметаллиде (кривые 1 и 2). Данные РФЭС подтверждают этот вывод.

На основании комплексного исследования физико-химических свойств была предложена структура поверхностного слоя катализатора, образующегося в результате окислительной сегрегации гидрои интерметаллида $ZrNiH_x$ (рис. 5) [8-13]. Такой катализатор представляет собой гидридную фазу, поверхностный слой которой состоит преимущественно из нестехиометрического оксида циркония ZrO_{2-x} и никеля, причем никель, находящийся на поверхности, пребывает в окисленном состоянии. Естественно, что при восстановлении в водороде оксидная пленка никеля также восстанавливается. Если не принимать во внимание гидридную подсистему, то такой катализатор внешне напоминает обычный катализатор,

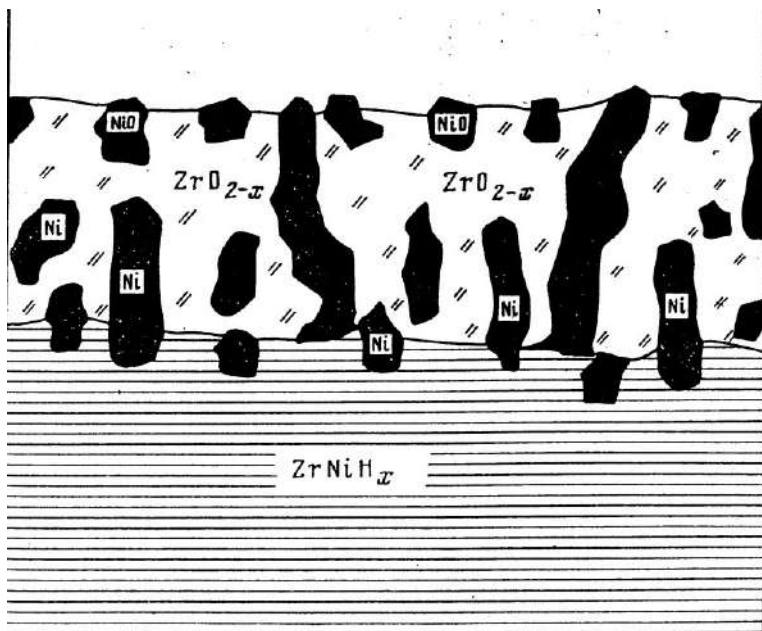


Рис. 5. Структура поверхности катализатора на основе гидрида $ZrNiH_{2,8}$. [8]

Однако свойства системы, образующейся в результате окислительной сегрегации, принципиально отличаются как от свойств традиционных нанесенных катализаторов, так и от исходных интерметаллидов или их гидридов. Оказалось, что интерметаллид $ZrNi$, подвергнутый окислительной сегрегации, обладает уникальными свойствами, а именно, способностью поглощать водород в мягких условиях (при $200^\circ C$ и атмосферном давлении), образуя гидрид состава $ZrNiH_{2,7-2,8}$. Следует отметить, что стандартный способ получения гидридов интерметаллидов предполагает предварительное нагревание исходного интерметаллида до температуры около $900^\circ C$ в атмосфере высокочистого водорода с целью растворения поверхностной оксидной пленки, препятствующей контакту металла с водородом.

На рис. 6 представлены зависимости скорости поглощения водорода интерметаллидом $ZrNi$ при $200^\circ C$ от времени для образцов с различной степенью окисления. Исходный интерметаллид практически не поглощает водород в этих условиях. Как видно из рисунка, скорость поглощения водорода заметно возрастает с увеличением продолжительности предварительного окисления. Количество поглощенного водорода во всех случаях примерно одинаково и соответствует образованию гидридной фазы состава $ZrNiH_{2,7-2,8}$.

Таким образом, процесс окислительной сегрегации приводит к увеличению диффузионной проницаемости оксидного слоя для водорода. Прежде чем внедриться в структуру интерметаллида, водород должен диссоциативно хемосорбироваться. Диссоциативная хемосорбция водорода протекает на никеле, который в заметном

количестве присутствует на поверхности

. Очевидно, что в начальный момент взаимодействия водорода с гидридом происходит восстановление оксида никеля. Далее водород, хемосорбированный на никеле, диффундирует через никель в объем интерметаллида. Увеличение скорости поглощения водорода с ростом продолжительности предварительного окисления обусловлено увеличением концентрации никеля на поверхности по мере окисления.

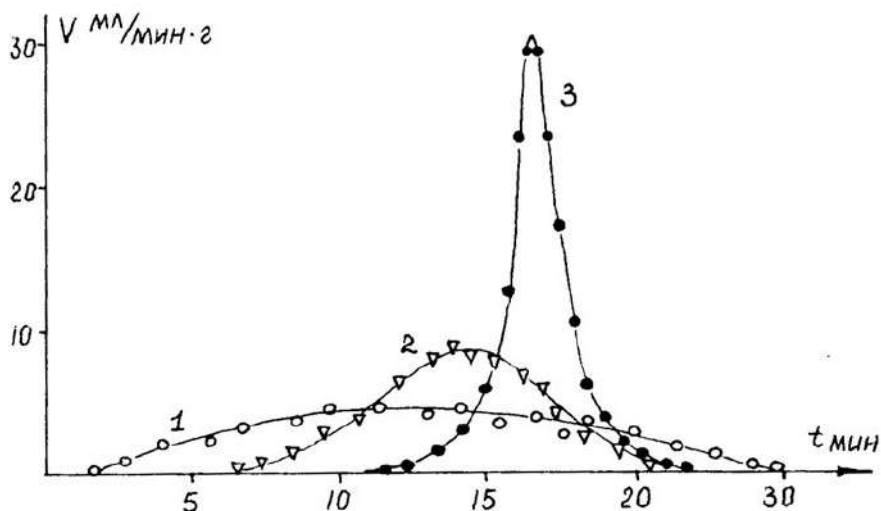


Рис. 6. Кинетика поглощения водорода интерметаллидом ZrNi как функция времени предварительного окисления при 200°C: 1 — время окисления 2 ч; 2 — 3 ч; 3 — 5 ч [9].

Следует отметить, что окислительно-восстановительная обработка гидрида интерметаллида, приводящая к формированию структуры поверхностного слоя, показанной на рис. 5, не влияет на стехиометрию гидрида по водороду, которая после восстановления остается прежней [9]. Это говорит о том, что формирование оксидного слоя не влияет на состояние гидридной подсистемы. Присутствие гидридной фазы в объеме катализаторов существенно влияет на специфику их каталитического действия. Это следует из сравнения каталитических свойств катализаторов на основе гидридов и нанесенных катализаторов . Гидридные катализаторы в меньшей степени подвержены закоксовыванию чем аналогичные металл-нанесенные системы, например Ni/ZrO₂.

Наличие гидридной подсистемы обеспечивает стабильность работы катализатора. Это достигается за счет интенсивного гетерофазного обмена, в результате которого поверхностный слой непрерывно обрабатывается потоком водорода, поступающим как из газовой фазы, так и из объема гидрида.

Установленные закономерности позволили предложить новый метод приготовления гетерогенных катализаторов, в основе которого лежит явле-

ние поверхностной окислительной сегрегации.

На основе гидридов интерметаллидов получены стабильные и активные катализаторы превращений углеводородов, работающие в при относительно низких температурах, атмосферном давлении и длительное время не требующие регенерации.

Превращения углеводородов в присутствии катализаторов на основе гидридов интерметаллидов

Гидриды интерметаллидов $ZrNiH_{2,8}$, $ZrCoH_{2,8}$, $ZrFeH_{0,7}$, $ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,8}$, $HfNiH_{2,8}$, $Ti_2CuH_{5,79}$, $TiNiH_{1,53}$, $Nb_3NiH_{2,4}$ показали высокую активность в реакциях гидрирования, дегидрирования, гидродеалкилирования, гидрогенолиза, гидрокрекинга и изомеризации углеводородов [1, 14–26].

В присутствии катализатора на основе $ZrNiH_{2,8}$ протекают реакции гидрирования, деметилирования и гидрогенолиза 1-метилнафталина [14–19]. При температуре до $300^\circ C$ наиболее селективно протекают реакции гидрирования, а выше $300^\circ C$ – гидрогенолиза. Продукты гидрирования включают в основном метилтетралины, продукты гидрогенолиза – алкилбензолы, а при более высокой температуре ($350^\circ C$) – углеводороды C_1 – C_3 . Выход нафталина в реакции гидродеалкилирования составляет 25 масс. %.

В присутствии $ZrNiH_{2,8}$ и $HfNiH_{2,8}$ в интервале температур 180 – $300^\circ C$ нафталин подвергается гидрированию с образованием тетралина и декалинов. Реакция протекает при атмосферном давлении и с высокими степенями превращения. При температурах 210 – $240^\circ C$ селективность гидрирования нафталина в тетралин составляет 92–98%. Катализаторы на основе гидридов $ZrNi$ и $HfNi$ активны также в превращении других полициклических ароматических углеводородов – индана, тетралина, октагидроантрацена, октагидрофенантрена и др.

В работах [20, 21] исследованы кинетические закономерности жидкофазного гидрирования сопряженных $C=C-C=O$ связей *n*-бензохинона, толухинона, 2-метилнафтохинона, 2-этилантрахинона на катализаторе на основе гидроида интерметаллида $ZrNiH_{2,8}$ в мягких условиях ($p(H_2) = 0,1$ МПа, 298 К). Показано, что этот катализатор селективно превращает хиноны в соответствующие гидрохиноны. В указанных реакционных условиях реакция протекает селективно, авторы не наблюдали гидрирования ароматического кольца с образованием соответствующих циклических алифатических соединений.

Гидрирование оксидов углерода в присутствии катализаторов на основе гидридов интерметаллидов

Гидриды интерметаллидов оказались весьма перспективными катализаторами гидрирования оксидов углерода [8, 22]. Так, гидрид интерметаллида $ZrCu_xH_y$ прекрасно работает в синтезе метанола. Катализаторы на основе интерметаллидов $ZrCu_x$ по своей производительности в синтезе метанола сравнимы с промышленным катализатором СММ-1 и превосходят его по термостабильности и устойчивости к дезактивации водой. Катализаторы на основе гидридов $ZrNiH_x$ и $HfNiH_x$ весьма эффективны в процессах высокотемпературного гидрирования СО и превосходят по активности и термостабильности традиционные нанесенные металлические катализаторы этой реакции. Гидриды интерметаллидов $ZrFe_xH_y$ оказались превосходными катализаторами синтеза Фишера-Тропша. Катализатор на основе $ZrFe_2H_x$ в несколько раз превосходит по активности традиционные плавные железные катализаторы в синтезе высших углеводородов и спиртов.

Утилизация N-, Cl-содержащих соединений

Катализаторы на основе гидридов $ZrFe$ и $ScFe$ проявляют высокую активность в каталитических превращениях азотсодержащих углеводородов, таких как пиридин, пиперидин, 2-, 3-, 4-пиколины, хинолин и диметилгидразины. Максимум активности достигается при температурах, соответствующих интенсивному выделению водорода из гидридной фазы [23].

Гидриды интерметаллических соединений также активны в утилизации хлорсодержащих органических соединений [24, 25]. Гидрид интерметаллида состава $ZrNiH_{2,8}$ после окислительно-восстановительной обработки проявил более высокую активность в гидрохлорировании молекулы 3,3,7,7-тетрахлортрицикло[4,1,0,0^{2,4}]гептана в жидкой фазе (раствор гидроксида натрия в этаноле) при 60°C по сравнению с известными никелевыми катализаторами – никелем Ренея и Урушибары. Во всех случаях преимущественно образовывался моноклорированный продукт, то есть полной замены хлора на водород в этой молекуле, содержащей напряженные циклы, не происходило.

Гидриды интерметаллических соединений использовали в качестве прекурсоров катализаторов в реакциях экологического катализа. Так, обработкой гидридов $TiNiH_x$ соляной кислотой приготовлены нанесенные катализаторы Ni/TiO_2 , причем удельная поверхность и содержание никеля зависели от условий предварительной обработки. Эти катализаторы проявили хорошие каталитические свойства в дегидрохлорировании 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (фреон 113) с образованием хлортрифторэтилена. Как и в предыдущем случае, на никелевом катализаторе полного удаления хлора не происходило, что характерно для никелевых катализаторов, в отличие от

палладийсодержащих. Максимальной активностью и стабильностью отличался катализатор, содержащий 8,3% никеля с удельной поверхностью около 290 м²/г.

Анализ опубликованных работ В.В. Лунина и его учеников по каталитическому использованию гидридов интерметаллических соединений и металлсодержащих систем, приготовленных на их основе, демонстрирует их значительный потенциал в самых разнообразных и востребованных каталитических реакциях.

Литература

1. Лунин В.В., Бондарев Ю.М., Падурец Л.Н., Кондратьев С.И., Чертков А.А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе никеля в превращениях гексена-1. Доклады АН СССР 1975; 220(2): 383-385.
2. Лунин В.В., Чернавский П.А., Рахамимов Б.Ю., Чулков Н.Г. Перспективы применения гидридов переходных металлов в катализе. Известия АН СССР. Неорганические материалы 1978; 14(9): 1593-1597.
3. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Рябченко П.В. Влияние кинетики термического разложения на фазовый состав гидридов на основе циркония. Доклады АН СССР 1982; 266(6): 128-131.
4. Чернавский П.А., Лунин В.В. Особенности кинетики выделения водорода при термической диссоциации гидрида $ZrNiH_{2,8}$. Кинетика и катализ 1985; 26(1): 232-235.
5. Кринчик Г.С., Никитин Л.В., Лунин В.В., Чернавский П.А. Магнито-оптическое исследование ферромагнитного никеля в поверхностном слое немагнитных соединений. Физика твердого тела 1979; 2: 599-602.
6. Лунин В.В., Нефедов В.И., Жумадилов Э.К., Рахамимов Б.Ю., Чернавский П.А. Влияние поверхностной сегрегации на каталитическую активность системы $Zr-Ni-H$. Доклады АН СССР 1978; 240(1): 114-116.
7. Лунин В.В., Нефедов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. Влияние поверхностного состава на каталитические свойства системы $Zr-Ni-Cu-H$. ЖФХ 1980; 54: 1853-1854.
8. Лунин В.В., Крюков О.В., Кожинский С.О., Брук И.А., Савельев М.М., Ланидус А.Л. Структура и свойства катализаторов на основе интерметаллидов и гидридов, содержащих Ni и Co, в гидрировании CO. Нефтехимия 1984; 24(2): 233-239.
9. Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. Влияние окислительно-восстановительной обработки $ZrNiH_{2,8}$ на термодесорбцию водорода и структуру оксидного слоя. Кинетика и катализ 1989; 30: 497-500.
10. Лунин В.В., Нефедов В.И., Чулков Н.Г. Зависимость состава поверхности интерметаллидов $Zr-Ni$ от объемного состава и способа обработки // Металлофизика 1982; 4(3): 57-63.
11. Фидлер Р., Чулков Н.Г., Соловецкий Ю.И., Лунин В.В., Нефедов В.И. Рентгеноэлектронное исследование поверхности катализаторов на основе гидридов $ZrCoH_{2,88}$ и $HfCoH_{2,88}$. Поверхность. Физика, химия, механика 1983; 8: 49-51.
12. Лунин В.В., Чулков Н.Г., Степанов Ю.П. Исследование гетеро-фазного H-D-обмена в системе $ZrNi-H$. Доклады АН СССР 1985; 280(4): 934-937.
13. Лунин В.В., Четина О.В. Влияние окислительно-восстановительных процессов в системе интерметаллид – оксид на абсорбцию водорода. Журнал физической химии 1990; 64(11): 3019-3023.

14. Лунин В.В., Асхабова Х.Н., Романовский Б.В. Новый способ осуществления каталитических реакций. Доклады АН СССР 1980; 250(4): 896-898.

15. Лунин В.В., Дейнека В.И., Платэ А.Ф. Механизм гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов на гидридах переходных металлов. Доклады АН СССР 1976; 229(2): 353-356.

16. Лунин В.В., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе переходных металлов IV группы в превращениях ароматических углеводородов. Известия АН СССР. Неорганические материалы 1978; 14(9): 1706-1709.

17. Рябченко П.В., Чернавский П.А., Цейтлин И.Л., Лунин В.В. Гидрирование углесодержащих материалов в присутствии катализаторов на основе гидридов интерметаллидов. Химия твердого топлива 1985; 3: 129-134.

18. Четина О.В., Лунин В.В., Исагулянц Г.В. Дегидрирование циклоалканов в присутствии интерметаллических акцепторов водорода. Нефтехимия 1988; 28(6): 757-763.

19. Мановян К.А., Киселев В.В., Воронина Г.В., Воронова Л.В., Лунин В.В. Гидрирование толуола на композиционных катализаторах, содержащих гидрид $ZrNiH_x$. Нефтехимия 1990; 30(5): 593-597.

20. Лунин В.В., Колесникова С.В., Кузнецова Н.Н., Добросердова Н.Б., Голубев В.Б. Применение метода спиновой ловушки для исследования механизма каталитической гидрогенизации *n*-бензохинона. Доклады АН СССР 1985; 280(5): 1188-1193.

21. Богдан В.И., Лунин В.В. Гидрирование хинонов и двухатомных фенолов на Pt- и Ni-содержащих катализаторах в жидкой фазе. Нефтехимия 1988; 28(3): 379-384.

22. Лунин В.В., Крюков О.В., Савельев М.М., Ланидус А.Л. Гидрирование окиси углерода на никельсодержащих катализаторах. Известия АН СССР, сер. Хим. 1983; 6: 1258-1262.

23. Лунин В.В., Галафеев В.А., Спиридонова А.Б., Платэ А.Ф. Каталитические превращения соединений ряда пиридина на гидридах интерметаллидов переходных металлов на основе циркония и гафния. Нефтехимия 1980; 20(6): 881-886.

24. Лунин В.В., Локтева Е.С. О механизме гидродехлорирования циклопропановых производных в спиртово-щелочной среде в присутствии металлосодержащих катализаторов. Кинетика и катализ 1989; 30(3): 674-678.

25. Кузнецова Н.Н., Локтева Е.С., Лунин В.В., Юдина С.Л. Гидродехлорирование 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана в присутствии никелевого катализатора, полученного из $TiNiH_x$. Кинетика и катализ 1995; 36(1): 131-135.

В. В. ЛУНИН, Ю. М. БОНДАРЕВ, Л. Н. ПАДУРЕЦ,
С. И. КОНДРАТЬЕВ, А. А. ЧЕРТКОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРИДОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГЕКСЕНА-1

(Представлено академиком А. И. Фрумкинem 21 X 1974)

В работах (1-3) было показано, что гидриды переходных металлов являются удобными объектами для изучения влияния водорода на каталитические свойства переходных металлов в реакциях углеводородов.

Потенциально богатая область химии гидридов открывается при переходе к сложным гидридам — гидридам сплавов различных элементов. При исследовании каталитических свойств системы Ti—Mo—H в реакциях изомеризации и гидрирования гексена-1 было показано (4), что основные закономерности, установленные при изучении каталитической активности гидридов IVB—VIB групп (1-3) (корреляция каталитической активности с термостабильностью гидрида и количеством содержащегося в нем водорода) присущи также и сплавным гидридам. Можно было ожидать, что, регулируя состав сплава, удастся получить гидриды с заданной термостабильностью и заменять каталитические свойства гидридов. В настоящей работе исследованы каталитические свойства систем Ni—Ti—H и Zr—Ni—H в превращениях гексена-1.

Исследовали каталитическую активность гидридов сплавов никеля с титаном, содержавших 5, 10, 25, 50 ат. % никеля, а также гидрид сплава никеля с цирконием, содержавший 50 ат. % циркония. В работе использовались дейтериды сплавов никеля с титаном, содержавшие 10 и 25 ат. % никеля. Образцы были изготовлены в Институте общей и неорганической химии АН СССР по специально разработанной методике.

Характеристика исследованных катализаторов приведена ниже:

Ni, ат. %	5	10	25	50
H ₂ , масс. % (до катализа)	1,12	0,72	0,79	0,56
H ₂ , масс. % (после катализа в токе H ₂)	0,75	0,46	0,43	0,43
T _{ра опыта} , °C	300	440	304	324

Каталитические опыты проводились в импульсном пехроматографическом режиме, а также в проточной установке в интервале 80—400° C. Активность каждого катализатора исследовали в токе водорода и гелия, скорость газа-носителя составляла 30 мл/мин. Нанесен катализатора 1—2 г, объем пробы реагирующего вещества 1—3·10⁻² мл. Продолжительность изотермических опытов на каждом образце катализатора 1—2 часа, интервал между отдельными импульсами 5—6 мин. Активность образцов оценивалась по степени превращения углеводорода на единице поверхности катализатора.

Продукты реакции анализировались на хроматографе «Хром-2» с капиллярной колонкой длиной 50 м, смоченной дибутиратом триэтилентриолефила. Продукты превращения гексена-1: *n*-гексан, транс-гексен-2, цис-гексен-2 и гексены-3. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов. С увеличением содержания никеля в гидридах сплавов уменьшается их термостабильность и температурный порог начала каталитической активности сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание продуктов превращения гексена-1 в катализаторе при проведении опытов в токе водорода*

Катализатор	100°		150°		200°		250°		300°		350°		400°	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Ni(5%)TiH	—	—	—	—	—	—	0,5	4	2,5	15	1,5	28	—	36
Ni(10%)TiH	—	—	—	—	0,5	7,5	1,5	17,5	1,0	23,5	0,5	29	—	32
Ni(25%)TiH	—	—	—	—	6	21	3,5	32	2,5	38	1,3	33	—	27
Ni(50%)TiH	—	—	—	12	—	20	1,5	26	2	27	0,5	28	—	23
Ni(50%)ZrH ₂	46	12	51	14	41	20	36	28	23	43	16	75	3	89

* Состав катализатора (%): а - η-гексен, б - Σ изомеров.

Наиболее ярко этот эффект выражен в случае гидридов сплавов, содержащих 25 и 50 ат. % никеля. Существенное влияние на селективность действия катализатора оказывает количество водорода, содержащегося в кристаллической решетке гидрида. Гидрид сплава никеля с цирконием Zr—Ni (50%) H_{2,0} в интервале 80—300° при проведении опытов в токе водорода и в интервале 80—240° при проведении опытов в токе гелия в первых опытах катализировал преимущественно гидрирование гексена-1. Начиная с 300°, независимо от природы газа-носителя в катализаторе преобладают изомеры гексена-1. В присутствии сплавного гидрида никеля с титаном, содержащего те же атомные количества металлов в сплаве, превращения гексена-1 начинаются при более высоких температурах и в продуктах реакции преобладают изомеры гексена-1. Гидриды титана и циркония катализировали превращения гексена, начиная с 300 и 350° соответственно. Таким образом, каталитические свойства сплавных гидридов не складываются аддитивно из каталитических свойств образующих сплав металлов.

Следует отметить, что при проведении опытов в токе гелия катализаторы быстро дезактивируются. Анализ на содержание водорода в образцах после проведения опытов в токе гелия показывает существенное уменьшение водорода в гидридах.

Опыты по изучению Н—D обмена водорода газовой фазы с дейтерием, содержащимся в катализаторе, свидетельствуют о наличии в изученных системах интенсивного гетерофазного обмена (табл. 2).

Таблица 2

Катализатор, ат. % Ni	Условия эксперимента			Содержание H/D после опыта	Объем поглощенной H ₂ в катализаторе H ₂ /Me
	газ-носитель	т-ра, °C	продолжительность опыта, мин.		
Ni(10%)TiD	H ₂	290	120	30 : 70	0,57
Ni(10%)TiD	H ₂	320	120	60 : 40	0,48
Ni(10%)TiD	D ₂	358	120	64 : 36	0,47
Ni(10%)TiD	He	358	120	4,6 : 95,4	0,20
Ni(25%)TiD	He	316	120	3,5 : 96,5	0,2

Полученные результаты подтверждают ранее высказанное предположение, что активация молекулярного водорода переходными металлами может осуществляться через стадию растворения его в кристаллической решетке металлов⁽²⁾.

При изучении реакции с гексеном-1 в токе гелия в катализаторе также были найдены незначительные (до 5%) количества протия, что указывает на обмен протия на молекулы гексена-1 с дейтерием, содержащимся в катализаторе.

Следовательно, изученные катализаторы в условиях каталитической реакции способны к гетерофазному обмену. Это свойство является очень важным для стабильной работы катализатора. Как было показано ранее (1), если катализатор не способен вести гетерофазный обмен, например TiH_2 , то и стабильность его работы невысока. Присутствие висмута в сплавленных гидридах повышает их способность к гетерофазному обмену.

Другой важной особенностью сплавных гидридов является возможность варьирования их термостабильности путем изменения соотношения образующих гидрид компонентов. А как было показано выше, именно температурный интервал разложения гидридов определяет интервал их каталитической активности.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин, Докл. Болг. АН, т. 6, № 2, 475 (1973). ² В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин и др., ДАН, т. 204, № 6, 1356 (1972). ³ В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин и др., ДАН, т. 210, № 2, 392 (1973). ⁴ В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин, О. И. Нисаренко, ЖФХ, т. 47, № 9, 2287 (1973).

В. В. ЛУНИН, В. И. ДЕЙНЕКА, А. Ф. ПЛАТЭ

**МЕХАНИЗМ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРИДАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 6 IV 1976)

Каталитические реакции гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов осуществляются на металлических катализаторах под давлением водорода при температурах 500–550° С⁽¹⁾. Было высказано предположение⁽²⁾, что наиболее вероятен радикальный механизм реакции деалкилирования.

Повышение давления водорода должно способствовать увеличению его концентрации на поверхности катализатора и иницированию радикальной реакции:



Катализатор в этих условиях должен облегчать зарождение радикалов и быть устойчивым к отложению кокса⁽³⁾.

Значительный интерес для осуществления реакции (1) представляет использование в качестве катализаторов гидридов переходных металлов. Высокое содержание водорода в кристаллической решетке гидридов переходных металлов может способствовать протеканию этой реакции в мягких условиях, а выделяющийся из гидрида водород будет обеспечивать чистоту поверхности катализатора. Ранее было показано, что гидриды сплавов переходных металлов IV группы с металлами VI и VIII групп Периодической системы проявляют высокую активность в реакции гидрогенолиза *n*-парафинов⁽⁴⁾.

В настоящей работе изучены превращения этилбензола и изомерных ксилолов в присутствии гидридов сплавов ZrCoH_{2.2} и ZrNiH_{2.2}.

Каталитические опыты проводили в импульсной микрокаталитической установке в интервале температур 200–350° в токе водорода. Скорость газа-носителя (водорода) 40 мл/мин., навеска катализатора 0,24 г, объем пробы реагирующего вещества — 1 мкл. Анализ продуктов реакции осуществлялся методом г.ж.х. на насыпной колонке длиной 1 м, заполненной 20% полипропиленгликоля на хромсорбе Р. Детектор — катарометр.

Гидриды сплавов циркония с кобальтом и никелем проявили высокую каталитическую активность в реакциях гидродеалкилирования алкилбензолов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Этилбензол легко деметилируется до толуола. Дальнейшее отщепление СН₃-группы, равно как и деметилирование изомерных ксилолов, затруднено и сопряжено в данных условиях с деструктивным гидрогенолизом. Следует отметить, что меньшая интенсивность деструкции на Zr-Ni-H_{2.2} по сравнению с Zr-Co-H_{2.2} обусловлена, по-видимому, специфическим действием индивидуальных Ni- и Co-катализаторов в гидрогенолизе⁽⁵⁾. В ряду изомерных ксилолов легче всего деметилируется *m*-ксилол, *m*-ксилол несколько труднее, а *o*-ксилол заметно пассивнее и более подвержен деструкции.

4 Доклады АН, т. 229, № 2

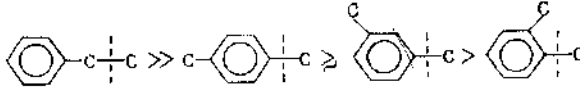
Таблица 1

Каталитическая активность $Zr-Co-H_2$ и $Zr-Ni-H_2$ в гидродеалкилировании этилбензола и ксилолов

Катализатор	Реагент	$T_{\text{реак}}$, °C	Выход продуктов, %				α , %
			ΣC_1	бензол	толуол	ΣT	
$ZrCoH_{2,8}$	Этилбензол	265	15	5	72	3	95
	»	290	27	11	60	—	98
	<i>o</i> -Ксилол	290	26	3	16	—	45
	<i>m</i> -Ксилол	290	20	5	37	—	62
	<i>n</i> -Ксилол	290	23	5	46	—	74
$ZrNiH_{2,8}$	Этилбензол	265	7	8	53	3	71
	»	290	14	14	58	—	86
	<i>o</i> -Ксилол	290	14	6	19	—	39
	<i>m</i> -Ксилол	290	12	10	34	—	56
	<i>n</i> -Ксилол	290	9	15	43	—	67

Примечание. ΣC_1 — сумма продуктов деструктивного гидрогенолиза (C_1-C_6), ΣT — сумма продуктов гидрирования, α — степень превращения.

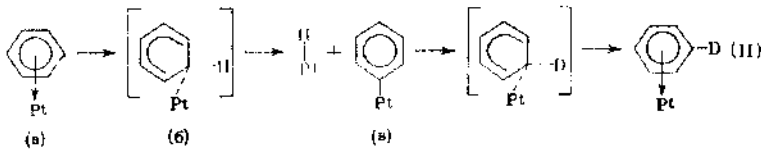
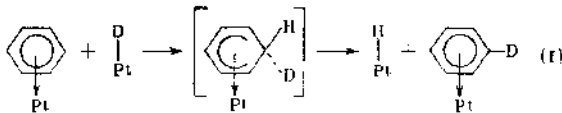
На основании полученных результатов способность $C-C$ связей в отношении гидрогенолиза можно расположить в следующий ряд:



т. е. наиболее подвержена разрыву $C-C$ связь в алкильном заместителе, а связь атома углерода бензольного кольца с CH_2 -группой заметно пассивируется в том случае, когда в *o*-положении имеется другая CH_2 -группа.

Отметим аналогию в поведении алкилбензолов в реакциях деметилирования и $H-D$ -обмена: в ряде работ (⁶⁻⁸) указывается на различные скорости обмена атомов водорода в алкильном заместителе (A) и атомов водорода в кольце, с одной стороны, и водородов в орто-положении к заместителю (C) и в мета- и пара-положениях, с другой, (B), в частности на Ni, $A > B > C$.

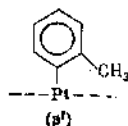
На примере бензола Гарнетт (⁹) обсуждает два возможных механизма $H-D$ -обмена: π -комплексные ассоциативный (схема (I)) и диссоциативный (схема (II)).



Если согласно первому механизму бензольное кольцо не меняет своего положения по отношению к поверхности катализатора, то по второму пос-

ле плоской π -адсорбции бензола (а) через промежуточное (б) получается форма (в), в которой плоскость кольца оказывается повернутой на 90° .

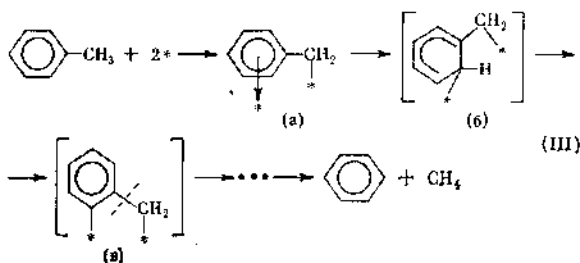
При замещении *o*-водорода в толуоле по диссоциативному механизму (схема (II)) должна реализоваться структура в':



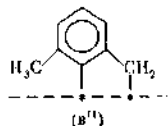
в которой CH_3 -группа близко подходит к поверхности катализатора, и могут возникать значительные стерические препятствия, приводящие в конечном счете к уменьшению скорости обмена.

Однако Кэмпбелл (7) для H-D-обмена в алкилбензолах на Ni-пленках в присутствии D_2 отдает предпочтение ассоциативному механизму (схема (I)), а орто-эффект приписывает стабилизирующему действию CH_3 -группы. Такое предположение не очень убедительно, поскольку CH_3 -группа стабилизирует как пара-, так и орто-положения.

Полученные в настоящей работе результаты, по нашему мнению, подтверждают диссоциативный механизм реакции гидродеалкилирования. Применительно к деметилированию толуола диссоциативный механизм можно представить схемой (III).



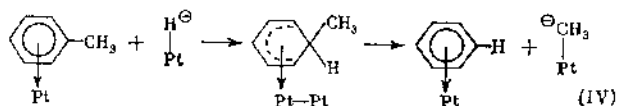
Согласно предложенной схеме, вначале происходит плоская π -адсорбция бензольного кольца и диссоциация C-H-связи (или связей) алкильного заместителя (а), затем через структуру (б) происходит поворот плоскости кольца, причем разрыв C-C-связи может происходить как в момент перехода структуры (б) \rightarrow (в), так и в самой структуре (в). В таком случае скорость деметилирования должна зависеть от количества свободных орто-мест в молекуле. И если в орто-ксилоле для каждой CH_3 -группы имеется лишь одно свободное орто-место, то для пара- и мета-ксилолов таких мест два, причем несколько меньшая скорость деметилирования мета-ксилола обусловлена, по-видимому, стерическими осложнениями в одной из двух возможных структур (в'')



В соответствии со схемой (III), в момент поворота плоскости кольца (б) \rightarrow (в) при наличии в катализаторе особенно активных Me-H-центров наряду с деметилированием возможно также гидрирование алкилбензола, приводящее в конечном счете к полной деструкции молекулы углеводорода вследствие последующего гидрогенолиза. И действительно, H-D-обмен в алкилбензолах сопровождается гидрированием (8), а, как показано

в данной работе, деметилирование сопровождается деструктивным гидрогенолизом.

Литц и Вёлтер (¹⁰) для низкотемпературного деметилирования метилбензолов на Pt предлагают механизм нуклеофильного замещения CH_3 -группы гидрид-ионом H^- :



Такой механизм представляется маловероятным. Во-первых, трудно предположить наличие столь активного гидрид-иона на Pt, способного нуклеофильно атаковать бензольное кольцо; во-вторых, еще труднее поверить в возможность вытеснения карбаниона $\ominus\text{CH}_3$, а, в-третьих, такая схема по объясняет уменьшение активности с увеличением числа заместителей. Предлагаемая нами схема (III) согласуется с результатами этих экспериментов.

Следует подчеркнуть, что деметилирование алкилароматических соединений является частным случаем реакций гидрогенолиза. Считается, что гидрогенолиз углеводородов на металлических катализаторах протекает согласно радикальному механизму (⁸), кроме того, предложенная Андерсоном и Авери 1,3-адсорбция (¹¹) при изомеризации углеводородов позволяет распространить концепцию радикальных реакций и на структурную изомеризацию. Поэтому кажется логичным предложение гомолитического, а не ионного механизма для деметилирования алкилароматических систем.

В заключение следует также отметить, что высокая активность гидридов сплавов переходных металлов в реакции гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, установленная в настоящей работе, открывает широкие возможности для получения новых катализаторов на основе гидридов сплавов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Получено
19 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Кричко, С. В. Доронин, В. В. Заманов, Производство бензола гидродеалкилированием ароматических углеводородов, М., ЦНИИТЭнефтехим., 1970.
- ² М. Г. Гомикберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, М., «Химия», 1969, стр. 427.
- ³ И. В. Калечиц, Химия гидрогенизационных процессов в нефтепереработке топлива, М., «Химия», 1973, стр. 333.
- ⁴ В. В. Лукин, В. И. Дейнека и др., Нефтехимия, т. 15, № 6, 1012 (1975).
- ⁵ J. H. Sinfelt, Adv. Catal., v. 23, 91 (1973).
- ⁶ E. Crawford, C. Kemball, Trans. Farad. Soc., v. 58, 2452 (1962).
- ⁷ R. J. Harper, S. Siegel, C. Kemball, J. Catal., v. 6, 72 (1966).
- ⁸ С. Хоррекс, Р. Б. Мойес, Р. С. Сжайр, Сб.: Основы предвидения каталитического действия (Тр. IV Международн. конгр. по катализу, т. 1), М., «Наука», 1970, стр. 277.
- ⁹ Дж. Л. Гарнетт, В. А. Солли-Баумгартнер, Сб.: Катализ, Стереохимия и механизмы органических реакций, М., «Мир», 1968, стр. 108.
- ¹⁰ G. Lietz, J. Völter, Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Acad. Kiadó, Budapest, 1975, p. 151.
- ¹¹ J. R. Anderson, N. R. Avery, J. Catal., v. 5, 446 (1966).

ЛУНИН В. В.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ

Исследования в области химии гидридов посвящены в основном изучению их физических и термодинамических свойств. Вместе с тем гидриды переходных металлов представляют существенный интерес как катализаторы, так как многие реакции органических соединений (гидрирование, дегидрирование, изомеризация и др.) связаны с переносом и перераспределением водорода с образованием на промежуточной стадии связи металл — водород.

В последнее время интерес к каталитическим свойствам гидридов заметно усилился. В частности, на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ выполнена серия работ по исследованию каталитических свойств гидридов переходных металлов IV—VI групп Периодической системы [1—5]. Эти работы были начаты совместно с лабораторией химии гидридов ИОНХ АН СССР. Полученные результаты позволили сформулировать некоторые общие закономерности каталитического действия гидридов переходных металлов: 1) гидриды переходных металлов проявляют каталитическую активность в температурном интервале, соответствующем интервалу их интенсивной диссоциации; 2) активность и стабильность катализаторов зависят от количества водорода, содержащегося в кристаллической решетке гидрида. Существенное влияние на эти свойства оказывает способность гидридов вести в условиях катализа гетерофазный обмен водорода из газовой фазы с водородом из кристаллической решетки гидрида. Установлено методом изотопного H—D-обмена, что, например, гидрид титана TiH_2 неактивен в этой реакции в интервале 200—500°С. Поэтому несмотря на наибольшую среди всех переходных металлов IV—VI групп способность титана к поглощению водорода гидрид титана оказался наименее стабильным катализатором. То же самое можно сказать и о других индивидуальных гидридах подгрупп титана и ванадия [4].

Таким образом, основным препятствием для применения этих гидридов в катализе являются высокие температуры их диссоциации и низкая способность к гетерофазному обмену.

В настоящем сообщении представлены новые результаты, полученные нами при исследовании более сложных систем — гидридов сплавов переходных металлов IV группы с некоторыми другими переходными металлами. При выборе этих систем мы исходили из следующих соображений. Во-первых, известно, что некоторые сплавы способны растворять водород лучше, чем чистые металлы. Например, сплав $Zr-Ni$ при насыщении водородом образует фазу состава Zr_2NiH_2 . Во-вторых, изменяя состав и природу образующих сплав компонентов, можно существенно снизить термостабильность гидридов. Это обстоятельство, как уже отмечалось, имеет принципиальное значение для катализа, так как позволяет влиять как на активность,

так и на селективность катализатора. На рис. 1 представлена зависимость каталитической активности гидридов TiH_2 , $TiNiH_{2,3}$ и $TiCuH_{2,3}$ в гидрировании гексена-1 от температуры. Из рис. 1 видно, что введение никеля или меди снижает температурный порог каталитической активности гидрида на $\sim 100^\circ$. При этом следует отметить, что порошок металлической меди вообще неактивен в этой реакции, а активность порошков никеля и гидрида титана существенно ниже.

На рис. 2 приведены результаты исследования каталитической активности системы $ZrNiH_{2,3}$ в гидрогенолизе *n*-гексана. И в этом случае наблюдается снижение температурного порога начала реакции на 150° по сравнению с гидридом циркония и на 80° по сравнению с порошком восстановленного никеля.

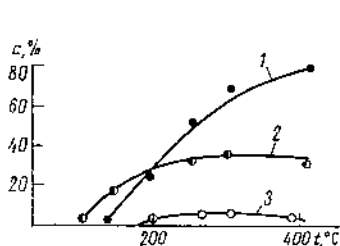


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода *n*-гексана в реакции гидрирования гексена-1 от температуры

1 — $TiCuH_{2,3}$; 2 — $TiNiH_{2,3}$; 3 — TiH_2

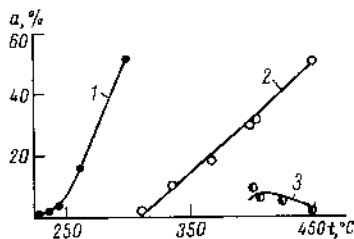


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость каталитической активности от температуры в гидрогенолизе *n*-гексана

1 — $ZrNiH_{2,3}$; 2 — порошок Ni; 3 — ZrH_2

Аналогичный эффект наблюдается при исследовании каталитических свойств систем $Ti-Mo-H$, $Zr-Co-H$, $Zr-Fe-H$, $Zr-Cu-H$, $Zr-Ni-Cu-H$, $Hf-Ni-H$.

Полученные результаты показали, что, варьируя состав сплавов, можно значительно расширить температурный интервал каталитического действия гидридов. При этом катализаторы проявляют высокую каталитическую активность.

Селективность интерметаллических гидридов, как правило, отличается от селективности составляющих их компонентов. Так, при гидрогенолизе *n*-гексана на порошке никеля основным продуктом реакции является метан, а при проведении реакции на гидриде циркония с никелем катализат содержит значительные количества углеводородов $C_4 - C_5$ [6].

При превращениях гексена-1 на гидридах титана, циркония и гафния выход продукта гидрирования — *n*-гексана не превышал 5–7%. Все гидриды интерметаллоидов обладают значительной гидрирующей активностью.

Интерметаллические гидриды обладают еще одним исключительно важным преимуществом — высокой стабильностью каталитической активности. В ряде случаев удается получить системы, работающие продолжительное время без регенерации. На рис. 3 показана зависимость каталитической активности ZrH_2 и $ZrNiH_{2,3}$ в гидрогенолизе *n*-гексана от времени. Как видно из рис. 3, даже в оптимальных условиях каталитическая активность ZrH_2 быстро снижается за $\sim 1,5$ ч. Система $Zr-Ni-H$ сохраняет постоянную высокую активность в течение по крайней мере 300 ч.

* $1,4 < x < 2,8$; $0,5 < y < 1,5$.

Дальнейшее исследование показало, что повышение стабильности гидридов сплавов по сравнению с индивидуальными гидридами определяется их способностью к гетерофазному обмену (таблица). В таблице приведены результаты исследования изотопного H — D-обмена в условиях каталитической реакции для гидридов на основе циркония.

Каталитические опыты проводили на образцах гидридов в токе дейтерия. Как видно из таблицы, гидрид циркония практически не содержит дейтерия в кристаллической решетке после опыта. Для гидридов, содержащих никель, кобальт и железо, характерна высокая способность к гетеро-

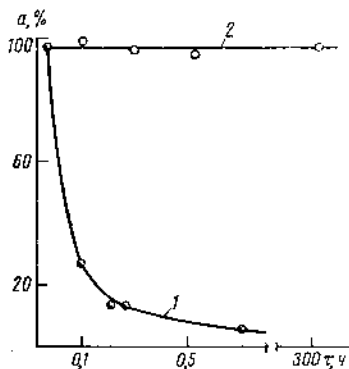


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость каталитической активности от времени в гидрогенолизе *n*-гексана

1 — ZrH₂; 2 — ZrNiH_{2.8}

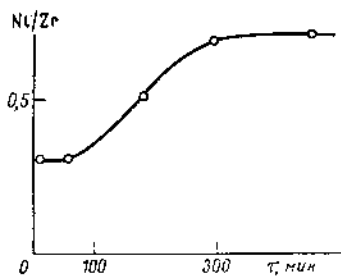


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость изменения отношения Ni/Zr на поверхности гидрида от времени обработки водородом при 350° С

фазному обмену. Следует заметить, что железо, кобальт и никель в аналогичных условиях способны растворять лишь незначительные количества водорода. Из этих результатов следует, что имеется четкая корреляция между стабильностью каталитической активности гидридов и их способностью к гетерофазному обмену. Быстрое снижение каталитической активности гидрида циркония связано с невозможным уменьшением количест-

H-D-обмен в гидридах на основе циркония

Катализатор	Условия эксперимента	Соотношение H-D в катализаторе
ZrH ₂	<i>n</i> -Гексан в токе H ₂ , 2 ч, 440° С	—
ZrH ₂	<i>n</i> -Гексан в токе D ₂ , 2 ч, 440° С	98:2
ZrNiH _{2.8}	<i>n</i> -Гексан в токе D ₂ , 0,5 ч, 300° С	2:98
ZrCoH _{2.8}	То же	3:97
ZrFeH _{0.7}	<i>n</i> -Гексан в токе D ₂ , 1 ч, 350° С	9:91

ва водорода в кристаллической решетке катализатора. По мере уменьшения объема катализатора в случае гидридов сплавов обеспечивается стабильность их каталитического действия. Чрезвычайно интересным является вопрос: каким образом гетерофазный обмен влияет на каталитическую активность. Здесь речь идет, фактически, о детальном механизме каталитической реакции на поверхности. Пока можно представить себе лишь

общую картину, хотя, как нам кажется, в случае гидридов открываются большие возможности для выяснения этого вопроса, чем в случае других систем. Действительно, гетерофазный обмен создает поток активного водорода через поверхность гидрида. А в каталитических реакциях углеводородов стадия активации водорода — необходимый и важный этап всего процесса. В случае гидридов эту стадию можно контролировать и направленно изменять. К сожалению, число исследований по гетерофазному обмену в гидридах пока ограничено.

Высокая концентрация активного водорода на поверхности гидридов значительно понижает процессы угле- и смолообразования. Мы сравнивали интенсивность процесса зауглероживания поверхности $ZrNiH_{3-x}$ и порошка никеля в гидрогенолизе бензола, меченого радиоактивным изотопом ^{14}C . В условиях полной деструкции бензола ($300^\circ C$) остаточная радиоактивность порошка никеля, обладавшего в 50 раз меньшей активностью в гидрогенолизе, чем $ZrNiH_{3-x}$, была в 4 раза выше.

Мы также изучали влияние каталитических ядов на активность гидридов сплавов циркония с кобальтом в дегидрогенизации циклогексана. На стабильно работающий катализатор при непрерывной подаче циклогексана вводили 1 *мл* тиофена. Наблюдалось резкое снижение активности, однако через 40–45 *мин* катализатор регенерировался, и выход продукта дегидрогенизации — бензола достигал первоначальной величины.

Все эти свойства: стабильность каталитического действия, устойчивость к зауглероживанию поверхности, возможность и простота регенерации катализатора после отравления сильнейшими каталитическими ядами, — показывают перспективность применения гидридов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Проведенные нами предварительные испытания гидридов в ряде таких процессов дали положительные результаты.

Из изложенных результатов видно, что можно получить четкие корреляции каталитических свойств гидридов с их физико-химическими свойствами: термостабильностью, способностью к гетерофазному обмену, количеством водорода в кристаллической решетке.

Заметное влияние на каталитические свойства гидридов оказывает их дисперсность. Так, мы показали, что порошок гидрида ниобия с размером частиц 0,2–0,3 *мкм* практически не гидрирует гексен-1. При измельчении частиц до 0,05–1 *мкм* и нанесении на инертные носители (SiO_2 , активированный уголь) по разработанной нами методике [7] гидрид ниобия гидрирует гексен-1 на 100%. Этот результат хорошо согласуется [8] по влиянию размера частиц на кинетику разложения гидридов, где отмечалось, что скорость выделения водорода из гидридов растет с увеличением их дисперсности.

Большой интерес представляет исследование структуры поверхности катализаторов. В последние годы при исследовании сплавов металлов было показано, что в ряде случаев имеет место обогащение поверхностного слоя сплава одним из компонентов. Это явление получило название поверхностной сегрегации. Мы обнаружили, что аналогичное явление наблюдается и в случае интерметаллических гидридов. Так, исходные сплавы циркония с никелем и кобальтом не обладают ферромагнитными свойствами. После проведения каталитических опытов мы после термической обработки образцов $ZrNiH_{3-x}$ и $ZrCoH_{3-x}$ при $350^\circ C$ катализаторы проявляют ярко выраженные ферромагнитные свойства. Это подтверждается появлением в спектре ЭПР интенсивного сигнала ферромагнитного резонанса и данными рентгеноэлектронной спектроскопии. На рис. 4 приведены результаты исследования явления поверхностной сегрегации в системе $Zr - Ni - H$ методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Видно, что с увеличением времени обработки в токе газа-носителя количество никели в поверхностном слое гидрида увеличивается. При этом рентгенофазовый анализ показывает, что объемная структура катализатора существенно не меняется.

Таким образом, в случае $ZrNiH_{3-x}$ и $ZrCoH_{3-x}$ поверхность работающего катализатора представляет собой высокодисперсную фазу никеля или кобальта, нанесенную на гидрид. Существенно, что стабильность, селективность и продолжительность каталитического действия таких систем, как отмечалось выше, значительно превосходят соответствующие свойства индивидуальных металлов VIII группы.

Несомненно, что лишь комплексное исследование физико-химических и каталитических свойств гидридов переходных металлов позволит понять природу их каталитического действия и будет способствовать научному подбору оптимальных катализаторов.

Литература

1. Лукин В. В., Лисичкин Г. В. Изв. Болг. АН ОХН, т. 6, 475 (1973).
2. Лукин В. В., Денисов Л. К., Агрономов А. Е., Максимов А. И., Чертков А. А., Падурец Л. Н. Ж. физ. химии, т. 48, 2469 (1974).
3. Лукин В. В., Лисичкин Г. В., Агрономов А. Е., Бондарев Ю. М. Докл. АН СССР, т. 204, 1356 (1972).
4. Лукин В. В., Агрономов А. Е., Денисов Л. К., Бондарев Ю. М. Всесоюз. конф. по механизмам гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт 74.
5. Лукин В. В., Агрономов А. Е., Бондарев Ю. М., Денисов Л. К. Вестн. МГУ, № 2, 218 (1977).
6. Лукин В. В., Дейнека В. И., Платэ А. Ф. Нефтехимия, т. 16, 499 (1976).
7. Лукин В. В., Сердюкова С. И. Авт. свид. № 584886. Бюлл. изобр. № 47, 1977.
8. Зырянов Г. Г. Канд. диссертация. М., 1972.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ДУНИН В. В., РАХАМИНОВ В. Ю., ЭРИВАНСКАЯ Л. А.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРИДОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гидриды переходных металлов являются катализаторами гидрирования и изомеризации гексена-1, дегидрогенизации циклогексана, гидрогенолиза и *n*-парафинов [1-5]. Высокое содержание водорода в гидридах и его способность к гетерофазному обмену с водородом газовой фазы обеспечивают чистоту активной поверхности контактов, фактически исключают процессы угле- и смолообразования и позволяют осуществлять процессы с участием водорода при атмосферном давлении. Эти свойства гидридов дают основание считать, что такие катализаторы могут стать перспективными в превращениях ароматических углеводородов. Ранее [6, 7] была показана принципиальная возможность, например, реакции дегетилирования толуола, этилбензолов и ксилолов в присутствии гидридов сплавов Zr-Ni и Zr-CO.

В настоящей работе продолжено изучение каталитических свойств гидрида сплава Zr-Ni (1:1) и исследованы гидриды сплавов Hf-Ni (1:1) и Zr-Ni-Cu (1,0:0,7:0,3) на примере превращений толуола и бициклических ароматических углеводородов — нафталина и 1-метилнафталина.

Сплавы получали сплавлением металлов в дуговой печи в атмосфере гелия. Для однородности образцов слитки переплавляли по 5-6 раз. Гидриды синтезировали в металлической вакуумной установке. Для гидрирования использовали водород, получающийся разложением гидрида сплава Ti-Mo. Насыщение сплавов водородом происходило в интервале 120-250°С и давлении водорода 1,0-1,5 атм. В результате получили мелкодисперсные, стабильные при комнатной температуре гидриды состава ZrNiH_{2,8}, HfNiH_{2,5} и ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,8}.

Навески гидридов по 0,04-0,30 г смешивали с каталитически пассивным в данных условиях силикателем или кварцем в соотношениях 1:6 и 1:10 соответственно. Каталитические опыты проводили в проточной и импульсной установках при 100-475°С и атмосферном давлении. Исходный углеводород в реактор подавали барботажным (0,5-0,7 мл/ч) и шприцевым (1 мкл) способами. Объемную скорость регулировали, изменяя объем катализатора; при постоянной скорости подачи сырья в реактор в проточном режиме объемная скорость изменялась в пределах 0,1-1,4 ч⁻¹. Водород поступал в систему с постоянной скоростью 2,4 л/ч. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на колонке длиной 3 м, заполненной полиэтиленгликолем (15 вес. %) на хроматоне с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Исследование каталитических свойств гидридов сплавов Zr-Ni и Hf-Ni показало, что эти системы проявляют активность в реакциях гидрирования, дегетилирования и гидрогенолиза ароматических углеводородов, причем преимущественное протекание каждой из реакций характерно для определенного интервала температур.

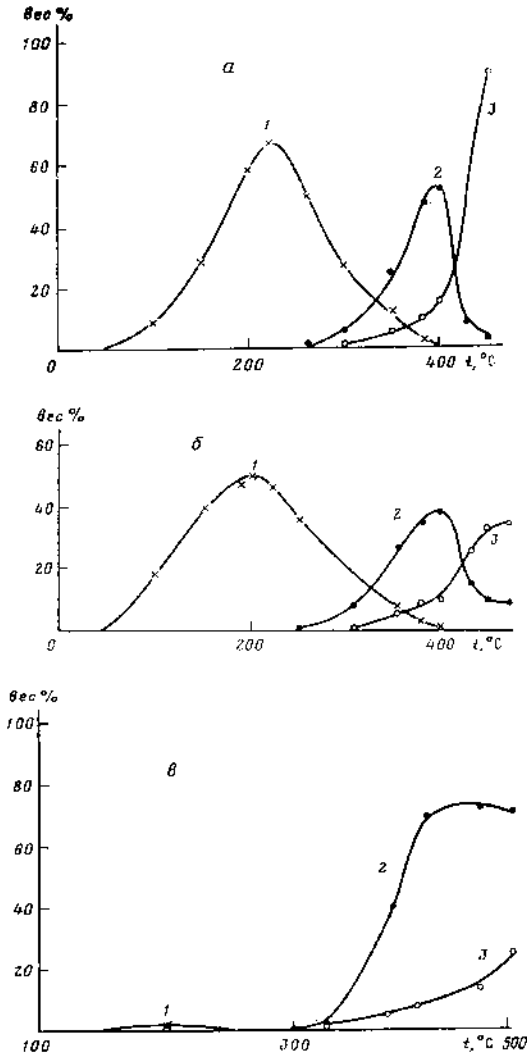


Рис. 1. Зависимость состава продуктов превращения толуола на $ZrNiH_x$ (а), $NiNiH_x$ (б) и $ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_x$ (в) от температуры

1 — метилциклогексан; 2 — бензол; 3 — продукты гидрогенолиза

Если рассмотреть превращения толуола на $ZrNiH_x$ * (рис. 1, а) в интервале 100–475°С, то можно отметить, что гидрирование толуола в метилциклогексан протекает при 100–400°С, достигая максимума при 200–220°С. Гидрирование в оптимальных условиях протекает селективно, и вы-

* $x=1,4-2,8$ и соответствует изменению количества водорода в гидриде в течение опытов.

ход метилциклогексана достигает 70 вес.%. Для реакции деметилирования характерны 300–400° С. При более высоких температурах селективность реакции деметилирования снижается за счет гидрогенолиза ароматического кольца с образованием углеводородов C₁–C₃.

Аналогичную картину наблюдали и для превращения толуола на образцах HfNiH_x (рис. 1, б) (x₁=1,5–2,5).

В случае превращения 1-метилнафталина на гидридах обнаружили, что все три направления каталитических превращений осуществляются в более узком интервале температур (рис. 2). Выход нафталина в реакции деалкилирования на ZrNiH_x при 320° С составил около 25 вес. %.

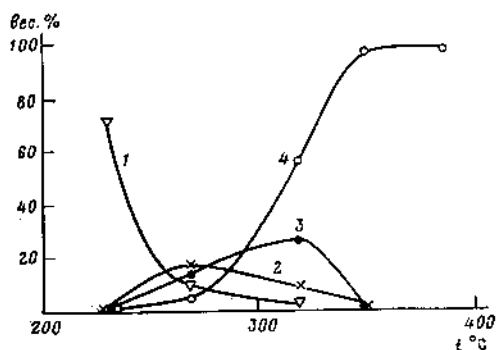


Рис. 2. Зависимость состава продуктов превращения 1-метилнафталина на ZrNiH_x от температуры

1 — продукты гидрирования; 2 — тетралин; 3 — нафталин;
4 — продукты гидрогенолиза

Нафталин в присутствии гидридов сплавов Zr–Ni и Hf–Ni претерпевал гидрирование с образованием тетралина и декалина, причем в интервале 180–260° С при атмосферном давлении процесс протекал с высокими степенями превращения (таблица).

Зависимость состава продуктов (в вес.%) и степени превращения нафталина на ZrNiH_x и HfNiH_x от температуры

t, °С	ZrNiH _x			HfNiH _x		
	тетралин	декалин	α, %	тетралин	декалин	α, %
180	73,5	26,5	100,0	44,6	55,4	100,0
240	88,0	8,2	96,2	96,2	1,2	97,4
240	84,0	1,0	85,0	91,7	1,0	92,7
260	51,2	3,0	54,2	77,5	4,0	81,5
340	10,2	8,8	19,0	26,3	7,0	33,3

Известно, что каталитическая активность гидридов проявляется в том температурном интервале, где происходит диссоциация гидрида с выделением водорода. Это установлено, например, для гидридов титана, циркония и их сплавов с кобальтом и никелем [1, 8]. Учитывая этот факт, можно полагать, что, модифицируя гидрид введением в исходный сплав элементов, влияющих на диссоциацию гидрида, можно изменять его каталитические свойства в желательном направлении.

Примеси меди в гидриде сплава циркония с никелем снижают способность гидрида поглощать водород и повышают температуру диссоциации

гидрида [8]. Небольшие количества меди в катализаторах существенно снижают их деструктивную активность.

Учитывая эти свойства меди, мы исследовали превращения толуола в присутствии гидрида сплава Zr-Ni-Su. Результаты показали, что реакция гидрирования толуола в отличие от описанного выше практически не протекала (содержание метилциклогексана в катализате не превышало 0,5 вес. %). Толуол не изменялся вплоть до 300° С (рис. 1, е). Выше 300° С протекало деметилирование толуола, достигая максимума при 450° С, при этом содержание бензола в продуктах реакции составляло около 70 вес. %. Мольные отношения бензол/метан были близки к единице, что свидетельствует о высокой селективности реакции.

Литература

1. Лукин В. В., Лисичкин Г. В. Изв. Отд. хим. наук Болг. АН, т. 6, 475 (1973).
2. Лукин В. В., Лисичкин Г. В., Агрономов А. Е., Власенко Ю. В. Ж. физ. химии, т. 48, 2465 (1974).
3. Лукин В. В., Агрономов А. Е., Денисов Л. К. Вестн. МГУ, № 1, 103 (1976).
4. Лукин В. В., Дейнека В. И., Платз А. Ф. Докл. АН СССР, т. 229, 353 (1976).
5. Лукин В. В., Дейнека В. И., Платз А. Ф. Нефтехимия, т. 26, 499 (1976).
6. Лукин В. В., Дейнека В. И., Платз А. Ф., Падурец Л. Н., Чертков А. А. Авт. свид. СССР № 535267. Бюлл. изобр. № 42, 1976.
7. Лукин В. В., Дейнека В. И., Платз А. Ф. Авт. свид. СССР № 564878. Бюлл. изобр. № 26, 1977.
8. Дейнека В. И. Канд. диссертация. М., 1976.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

В. В. ЛУНИН, В. И. НЕФЕДОВ, Э. К. ЖУМАДИЛОВ,
Б. Ю. РАХАМИНОВ, П. А. ЧЕРНАВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ $Zr-Ni-H$

(Представлено академиком Н. М. Емануэлем 30 I 1978)

Создание эффективных катализаторов на основе металлических сплавов требует детальных сведений о качественном и количественном составе и строении поверхностного слоя сплава. Такие исследования стали возможными лишь с развитием новых физических методов анализа поверхности, в частности, метода рентгеновской электронной спектроскопии. Известно, что состав поверхностного слоя двух- или многокомпонентного сплава может отличаться от объемного. В зависимости от характера металлов, из которых приготовлен сплав, а также от способа и времени термической обработки, поверхность сплава может обогащаться одним из компонентов. В ряде работ (¹⁻⁴) методом Оже-спектроскопии изучалась поверхностная сегрегация в некоторых металлических сплавах и ее влияние на адсорбционные свойства сплавных систем. Отмечено (¹), что состав газовой фазы над сплавом может существенно влиять на процесс сегрегации. Так, для сплава Ni-Au в атмосфере инертного газа наблюдается обогащение поверхности золотом, в то время как в атмосфере кислорода поверхность обогащается никелем.

При исследовании каталитических свойств гидридов сплавов циркония с никелем, железом, кобальтом в реакциях гидро-дегидрогенизации углеводородов было обнаружено, что активность катализаторов увеличивается после предварительной обработки гидридов при температурах 300–400° С. Было также установлено, что термическая обработка таких систем сопровождается самопроизвольным измельчением и образованием ферромагнитной фазы (²). Можно было предположить, что изменения, наблюдаемые в гидридах Zr-Ni-H, Zr-Co-H и Zr-Fe-H, вызваны обогащением поверхности гидрида ферромагнитным компонентом сплава (Ni, Co, Fe). Для выяснения природы активности этих катализаторов представляло интерес исследовать влияние на состав поверхностного слоя термической обработки гидридов, а также протекания каталитической реакции.

Настоящее сообщение посвящено исследованию состава поверхностного слоя в системе Zr-Ni-H методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Относительное изменение содержания элементов на поверхности изучалось на РЭ спектрометре VIB-15. Возбуждение фотоэлектронов осуществлялось с помощью рентгеновского излучения $Mg K_{\alpha}$ (1253,6 эв). Давление в камере спектрометра составляло $\sim 10^{-7}$ тор. С целью повышения устойчивости, гидриды в процессе съемки охлаждались жидким азотом. В качестве внешнего стандарта для определения энергетического положения спектра использовалась линия C_{1s} адсорбированных углеводородов ($E_{\text{св}}=285$ эв). Воспроизводимость результатов была не хуже $\pm 0,2$ эв. Количественный анализ полученных спектров проводился по разработанной ранее методике (^{5, 6}).

Каталитическая активность изучалась на модельных реакциях гидрирования и изомеризации гексена-1, гидрирования и гидродеметилрования толуола. Методика проведения каталитических опытов аналогична

Таблица 1

Состав поверхностного слоя в системе Zr-Ni-H в зависимости от условий эксперимента

Условия эксперимента	Ni окисл Ni мет	Ni Zr, ат.
Zr-Ni-H		
исходный	Окисл.	0,31
обработанный H ₂ 1 ч. при 350°	5	0,31
H ₂ 3 ч. при 350°	4	0,50
H ₂ 5 ч. при 350°	3	0,68
H ₂ 8 ч. при 350°	3	0,74
после проведения каталитической реакции в течение 900 ч.	3	0,75
обработанный H ₂ 3 ч. при 450°	4	0,84
He 3 ч. при 350°	Окисл.	0,51
после каталитических превращений толуола в токе H ₂ 3 ч. при 350°	5	0,51
обработанный воздухом 3 ч. при 350°	Окисл.	0,72
Zr-Ni		
исходный	—	Только Zr
обработанный He 1 ч. при 450°	3	0,24
He 5 ч. при 450°	3	0,57

описанной в работе (8). Образцы Zr-Ni-H после проведения каталитической реакции, либо после термической обработки в атмосфере водорода, гелия или воздуха охлаждались до комнатной температуры, выгружались на воздухе из реактора и анализировались на РЭ спектрометре. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Было установлено, что относительное содержание никеля на поверхности исходного гидрида Zr-Ni-H составляет 0,31. После нагревания образцов в токе водорода или гелия при 350° С в течение 3 час., содержание никеля на поверхности возрастает до 0,50.

Из результатов, представленных в табл. 1, можно отметить, что протекание каталитической реакции гидродеметилирования толуола количественно не увеличивает эффект сегрегации. В то же самое время сегрегация никеля на поверхность заметно ускоряется, если в качестве газовой среды используется воздух.

Рентгенофазовый анализ образцов гидрида до катализа и после проведения каталитических опытов показал, что Zr-Ni-H кристаллизуется в орторомбической решетке с параметрами $a_0=3,52$, $b_0=10,48$, $c_0=4,29$. Этот результат подтверждает предположение, что изменения каталитической активности в системе Zr-Ni-H связаны с изменениями в поверхностном слое катализатора.

Анализ рентгеноэлектронных спектров показал, что в поверхностном слое цирконий и никель находятся в окисленном состоянии, что связано, по всей вероятности, с окислением уже после выгрузки из реактора. Энергия связи $Zr3d_{5/2}$ составляет $182,4 \pm 0,1$ эв, что соответствует цирконию в ZrO_2 (9); эта энергия была получена для всех исследуемых образцов. Полученные энергии $Ni2p_{3/2}$, равные $856,4 \pm 0,2$ эв, приблизительно на 1,8 эв выше энергии связи пикеля (9), поэтому можно допустить, что линии с более высокими значениями связи соответствуют никелю в $Ni(OH)_2$ (см. данные для NiO и $Ni(OH)_2$ в работе (10)). Линии с меньшими значениями энергий $Ni2p_{3/2}$, равными $853,3 \pm 0,2$ эв, относятся к металлическому никелю. Относительная концентрация металлического никеля в поверхностном слое увеличивается при обработке катализатора в атмосфере водорода (см. табл. 1).

В отличие от гидрида эффект сегрегации в исходном сплаве циркония с никелем наблюдается в более жестких условиях и протекает с меньшей скоростью. В исходном сплаве никель в поверхностном слое не обнаружен.

При обработке исходного сплава при 350° С в токе гелия в течение 1 часа сегрегация никеля также практически не наблюдалась. После прогревания образца в токе гелия при 450° С в течение 1 часа, относительное количество никеля на поверхности увеличивается до 0,24, а через 5 час. до 0,57.

Существенное влияние на степень сегрегации оказывает время термической обработки. На рис. 1 показано возрастание содержания никеля в поверхностном слое с течением времени при прогревании системы Zr-Ni-H в атмосфере водорода. Необходимо отметить, что с увеличением со-

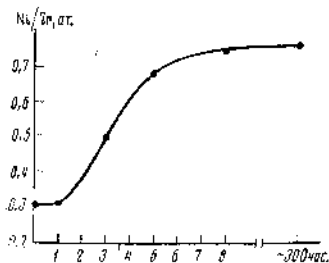


Рис. 1

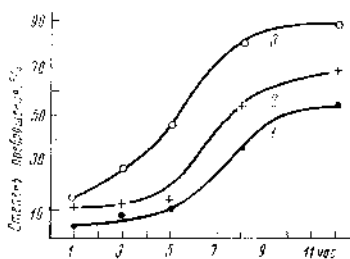


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения Ni/Zr на поверхности гидрида от времени обработки водородом при температуре 350° С.

Рис. 2. Зависимость каталитической активности Zr-Ni-H в превращениях толуола от времени обработки водородом (температура опытов: 1 - 200° С, 2 - 350° С, 3 - 400° С).

держания никеля в поверхностном слое возрастает каталитическая активность системы (рис. 2).

Полученные результаты позволяют предположить, что поверхность работающего катализатора содержит высокодисперсный никель. Преимуществами такого катализатора перед индивидуальным никелем являются высокая активность и стабильность, обусловленные, очевидно, постоянной гидроочисткой поверхности активным водородом, генерируемым объемом гидрида Zr-Ni-H. Сопоставление результатов настоящей работы с полученными ранее сведениями о каталитических свойствах гидридов сплавов на основе циркония (⁵, ⁶) позволяет надеяться, что детальное исследование явления поверхностной сегрегации в гидридах на основе сплавов металлов будет способствовать созданию новых высокоэффективных катализаторов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт общей и неорганической химии
им. П. С. Курякова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. L. Williams, M. Boudart, J. Catal., v. 30, 438 (1973).
- ² J. R. Mathien, D. Landolt, Surface Sci., v. 53, 228 (1975).
- ³ R. S. Polizzotti, J. Vac. Sci. Technol., v. 14 (1), 347 (1977).
- ⁴ W. M. H. Sachter, G. I. H. Dorgelo, J. Catal., v. 4, 654 (1965).
- ⁵ В. И. Дейнека, Канд. дисс., МГУ, 1976.
- ⁶ В. И. Нефедов, Н. П. Сергушин, Н. М. Жаворонков, ЖАХ, т. 29, 231 (1974).
- ⁷ Н. П. Сергушин, В. И. Нефедов, ЖАХ, т. 31, 2498 (1976).
- ⁸ В. В. Лукин, В. И. Дейнека, А. Ф. Назар, ДАН, т. 229, 353 (1976).
- ⁹ V. I. Nefedov, N. P. Sergushin et al., J. Microsc. Spectrosc. Electron., v. 4, 551 (1976).
- ¹⁰ N. S. McIntyre, M. G. Cook, Anal. Chem., v. 47, 2208 (1975).

МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ФЕРРОМАГНИТНОГО НИКЕЛЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НЕМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. С. Кринчик, Л. В. Никитин, В. В. Лукин,
П. А. Чернавский

Проблема поверхностной сегрегации объединяет широкий класс явлений, заключающихся в изменении состава и фазового состояния приповерхностной области по отношению к объему, которое может происходить либо спонтанным образом, либо при участии газа, находящегося в контакте с поверхностью. Гиббс впервые показал, что равновесная концентрация поверхностной области раствора не обязательно должна соответствовать объемной [1]. Исследование сегрегации на поверхности твердого тела было начато работой Такеучи [2] и приобрело в настоящее время широкий размах, что определяется важностью роли поверхности в явлениях адсорбции и катализа, адгезии, поверхностного магнетизма, в определении механических свойств металлов [3].

Магнитооптический метод исследования магнитных свойств тонкого приповерхностного слоя, основанный на том, что свет проникает в металлический ферромагнетик на глубину порядка 0.03 мкм, а эффект связан с намагниченностью [4], с успехом использовался для обнаружения поверхностного магнетизма, исследования явлений хемосорбции и катализа [5]. В настоящей работе проводится магнитооптическое исследование сегрегации с образованием ферромагнитного никеля в приповерхностном слое немагнитных соединений $ZrNi$ и $ZrNiH_{2,2-3,0}$. Широкие возможности применения в катализе гидридов сплавов Ti , Zr и Hf с металлами VIII группы были показаны в работе [6], а в работе [7] были получены первые результаты по исследованию поверхностного состава сплава $ZrNi$ и его гидрида.

Кривые частотной зависимости экваториального эффекта Керра при угле падения света 70° на образце поликристаллического никеля и соединениях $ZrNi$ и $ZrNiH_{2,2-3,0}$ после их прогрева на воздухе при температуре $T=200^\circ C$ в течение 6 часов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, в видимой и инфракрасной областях спектра кривые имеют подобный характер, что свидетельствует о появлении в приповерхностной области интерметаллида $ZrNi$ и гидрида $ZrNiH_{2,2-3,0}$ ферромагнитного слоя, сильно обогащенного никелем. На образцах, исследованных до нагрева, магнитооптический эффект отсутствовал (см. начальные точки на рис. 2). После незначительной полировки сегрегированного образца

ZrNi магнитооптический эффект также не обнаруживался (рис. 1), что свидетельствует о чисто поверхностных изменениях в сплаве. Кроме того, на специально созданной высоковакуумной магнитооптической установке нами были проведены измерения сегрегации на сплаве ZrNi в условиях вакуума порядка $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 400°C . При прогреве в течение 50 часов образование ферромагнитной фазы обнаружено не было. Таким образом, процесс связан с окислением циркония, приводящим к выделению чистого никеля (соединение NiO антиферромагнитно). Уменьшение эффекта в коротковолновой области по отношению к чистому никелю свидетельствует о наличии над ферромагнитным слоем никеля неферромагнитного слоя окисла, прозрачного в инфракрасной и видимой областях спектра.

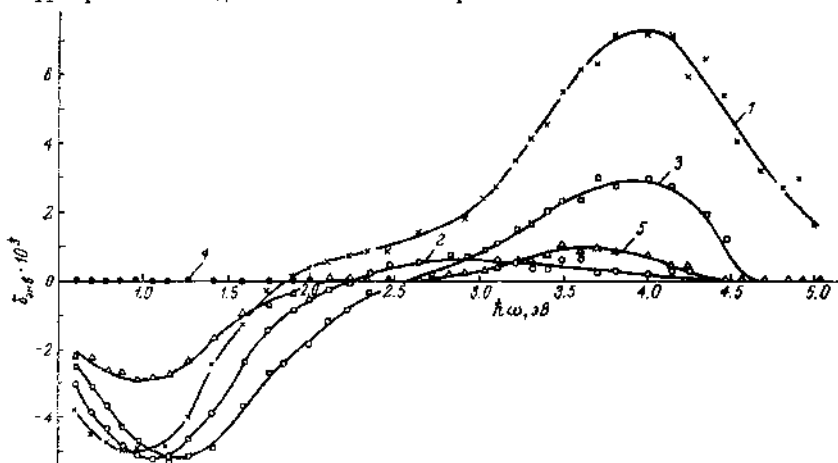


Рис. 1. Экваториальный эффект Керра.

1 — поликристаллический никель, 2 — сплав ZrNi, прогретый на воздухе при $T=200^\circ \text{C}$ в течение 6 часов; 3 — соединения $\text{ZrNiH}_{2,3-3,0}$, прогретые на воздухе при $T=200^\circ \text{C}$ в течение 6 часов; 4 — сплав ZrNi, прошедший механическую полировку после прогрева на воздухе при $T=200^\circ \text{C}$ в течение 6 часов; 5 — сплав ZrNi, прогретый на воздухе при $T=200^\circ \text{C}$ в течение 3 часов.

С целью изучения структуры поверхностных слоев, образующихся в процессе сегрегации, на рис. 1 приведены результаты, полученные на сплаве ZrNi после его прогрева на воздухе при температуре 200°C в течение 3 часов. В инфракрасной и видимой областях спектра эффект на сплаве ZrNi, прогретом в течение 3 часов (образец № 1), составляет 60% от эффекта, полученного на образцах сплава ZrNi, прогретых в течение 6 часов (образец № 2), что свидетельствует о меньшей толщине образующегося в образце № 1 ферромагнитного слоя. Большая величина эффекта на образце № 1 в области энергий квантов падающего света $3.3-4.3$ эВ свидетельствует о меньшей толщине окисла, прикрывающего ферромагнитный слой никеля.

Результаты измерения кинетики появления ферромагнитного никелевого слоя при температурах 100 и 200°C приведены на рис. 2, где значения магнитооптического эффекта нормированы к $T=20^\circ \text{C}$. Как видно из рисунка, гидрид $\text{ZrNiH}_{2,3-3,0}$ обладает более низкой температурой активации процесса сегрегации, что обусловлено наличием водорода.

Для сопоставления процессов, протекающих в приповерхностном слое, с каталитической активностью гидрида $\text{ZrNiH}_{2,3-3,0}$ было проведено изучение его каталитической активности в реакциях гидрирования и изомеризации гексена-1 газохроматографическим методом. Сравнение характера изменения каталитической активности гидрида (см. вставку к рис. 2) и магнитооптического эффекта свидетельствует о корреляции процесса превращения гексена-1 с образованием никелевого слоя в приповерх-

востной области. Отметим, что условия исследования были не идентичными (каталитическая активность измерялась на порошкообразном гидриде в токе водорода, так что сегрегация осуществлялась за счет некоторого содержания примесей кислорода и паров воды). Для непосредственной проверки того факта, что в обоих случаях определяющую роль играет один и тот же процесс сегрегации, исходный порошок гидрида выдерживался на воздухе при температуре 200° С в течение 3 часов, а затем исследовалась его каталитическая активность, которая с первых же минут

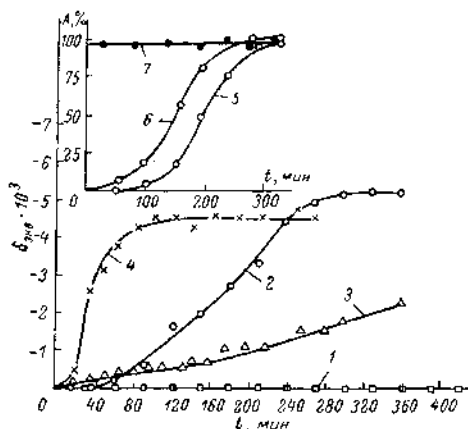


Рис. 2. Зависимость экваториального эффекта Керра от времени.

ZrNi ($\bar{n}\omega=1.14$ эВ), T , °С: 1 — 100, 2 — 200; ZrNiH_{2-x} ($\bar{n}\omega=1.41$ эВ), T , °С: 3 — 100, 4 — 200.

Каталитическая активность по превращению гексена-1 на образцах ZrNiH_{2-x}, T , °С: 5 — 220, 6 — 250, 7 — 220 (после предварительного прогрева на воздухе).

имела максимальное значение (см. вставку к рис. 2). Кроме того, таблетка гидрида исследовалась до каталитического опыта и после, когда каталитическая активность достигала максимума. В первом случае магнитооптический эффект отсутствовал, а во втором имел максимальное значение.

Таким образом, протекающий процесс может быть представлен в виде формирования поверхностного слоя ZrO₂ (возможно, с примесью NiO) и лежащего под ним металлического ферромагнитного слоя, обогащенного освобожденными при окислении циркония никелем. Следует отметить, что процесс поверхностной сегрегации никеля связан с расходом интерметаллической фазы в приповерхностном слое, что приводит к увеличению концентрации вакансий и диффузионной проницаемости поверхностного слоя окислов циркония и никеля для водорода. Рост диффузионной проницаемости поверхностного слоя ведет к интенсивному гетерофазному обмену водорода газовой фазы и гидрида через окисный слой, что и определяет высокую активность и стабильность этих каталитических систем.

Л и т е р а т у р а

- [1] J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. Sci., 3, 108, 1975/76; 343, 1977/78.
- [2] T. Takeuchi, Shokubai, 3, 144, 1961.
- [3] T. E. Fischer, CRC Critical Reviews in Sol. St. Sci., 8, 406, 1976; J. T. Richardson, JAP, 49, part II, 1781, 1978.
- [4] Г. С. Кривчик, ФТТ, 2, 1941, 1960.
- [5] Г. С. Кривчик, В. Е. Зубов, А. Я. Кипяев, ФТТ, 16, 1682, 1974; Г. С. Кривчик, Л. В. Никитин, ФТТ, 20, 2545, 1978.

- [6] В. В. Лукин, Ю. М. Бондарев, Л. Н. Падурец, С. И. Коздратьев, А. А. Чертков. ДАН СССР, 220, 383, 1975.
- [7] В. В. Лукин, В. И. Нефедов, Э. К. Жумадилов, Б. Ю. Рахамимов, П. А. Чернавский. ДАН СССР, 240, 114, 1978.

Московский
государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
24 июля 1978 г.
В окончательной редакции
13 октября 1978 г.

Физика твердого тела, том 21, в. 2, 1979
Solid State Physics, vol. 21, № 2, 1979

В.В. ЛУНИН, Х.Н. АСХАБОВА, Б.В. РОМАНОВСКИЙ
НОВЫЙ СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Х.М. Миначевым 12 VII 1979)

В последние годы в литературе широко обсуждается вопрос о роли носителя в бифункциональных катализаторах. Особый интерес в этой связи представляет явление спилловера водорода, т.е. резкое увеличение концентрации активированного водорода на поверхности инертного носителя, не способного к самостоятельной активации водорода. Предполагается, что такой эффект является результатом миграции водорода с активных центров металла на носитель, причем активированный таким способом водород может принимать участие в каталитических реакциях.

В работе ⁽¹⁾ было показано, что среднее расстояние, на которое может мигрировать активированный на металлическом компоненте водород, составляет ~0,5 мм, а по данным работ ^(2, 3) длина пути переноса активированного водорода может достигать 3—10 мм. До настоящего времени все работы в этой области выполнены в основном на Pt- и Pd-нанесенных катализаторах ^(4, 5).

Удобными объектами для исследования явления спилловера водорода являются гидриды переходных металлов. Эти соединения содержат большое количество водорода в кристаллической решетке металла. При нагревании водород выделяется из объема гидрида и способен принимать участие в каталитических реакциях.

Особый интерес для каталитических исследований представляют гидриды интерметаллидов, так как, варьируя их состав, можно регулировать содержание водорода в объеме интерметаллида и температуру диссоциации образующегося гидрида. Перспективность использования таких катализаторов в превращениях углеводородов показана в работе ⁽⁶⁾.

Достаточно широкие линейные границы миграции активированного водорода по поверхности инертных носителей позволили нам предположить возможность осуществления каталитических реакций на дискретных каталитических системах. Такая система предполагает, что водород активируется металлом, а углеводород поступает в зону инертного носителя.

Для реализации данной задачи мы сконструировали специальный реактор (рис. 1). В реактор на сетку 1 помещали инертный компонент 2 (SiO₂, кварц, целолит NaY), сверху на носитель помещали слой компонента, активирующего водо-

Рис. 1. Реактор (объяснение в тексте)

Рис. 2. Зависимость конверсии углеводородов от времени, 1 — гидрирование этилена при раздельной подаче H_2 и C_2H_4 на $ZrNiH + NaY$ при $130^\circ C$; 2 — гидрирование бензола при раздельной подаче H_2 и C_6H_6 на $ZrNiH + SiO_2$ при $110^\circ C$; 3 — гидрогенолиз *n*-пентана при раздельной подаче H_2 и C_5H_{12} на $ZrNiH + NaY$ при $350^\circ C$; 4 — гидрогенолиз изооктана при раздельной подаче H_2 и C_8H_{18} на $ZrNiH + NaY$ при $350^\circ C$; 5 — гидрогенолиз *n*-пентана при совместной подаче H_2 и C_5H_{12} на $ZrNiH + NaY$ при $350^\circ C$

Рис. 3. Зависимость активности $ZrNiH$ в гидрогенолизе *n*-пентана от природы газа-носителя, 1 — раздельная подача H_2 и C_5H_{12} в токе H_2 ; 2 — раздельная подача H_2 и C_5H_{12} в токе He ; 3 — раздельная подача He и C_5H_{12} в токе H_2 ; 4 — совместная подача H_2 и C_5H_{12} в токе He

Рис. 4. Зависимость степени гидрогенолиза *n*-пентана от навески, 1 — раздельная подача H_2 и C_5H_{12} ; 2 — совместная подача H_2 и C_5H_{12}

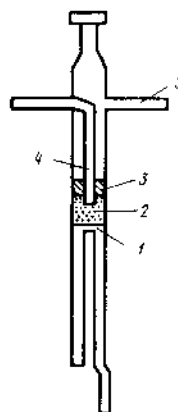


Рис. 1.

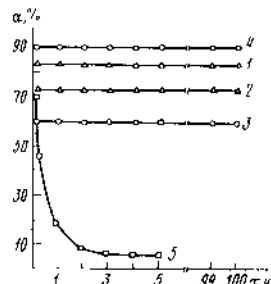


Рис. 2.

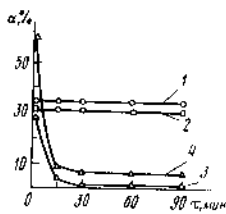


Рис. 3.

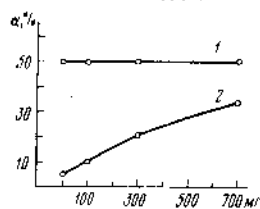


Рис. 4.

род. 3. Углеводород подавали через капилляр 4 только на инертный носитель, а водород через 5 поступал в зоне инертного носителя после активации в слое 3. В настоящей работе для активации водорода использовали следующие гидриды интерметаллидов: $Zr-Ni-H_x$, $Zr-Co-H_x$, $Hf-Ni-H_x$, $Hf-Co-H_x$ ($0,8 \leq x < 3,0$), а также чернь рутения. Соотношение водород — углеводород варьировалось в интервале 20:1—40:1. Подача углеводорода осуществлялась в потоке водорода или гелия. Анализ продуктов реакции проводился методом г.ж.х.

Исследование гидрогенизации этилена и бензола, а также гидрогенолиза *n*-пентана и изооктана показало высокую эффективность предложенного метода (7, 8). Как видно из рис. 2, степень гидрирования этилена в этан составляла $> 80\%$, бензола в циклогексан — $> 70\%$, гидрогенолиз *n*-пентана и изооктана в метан составил 60 и 90% соответственно. Следует отметить высокую стабильность исследованных процессов: система сохраняла постоянную каталитическую активность по крайней мере 100 ч. В тех же условиях опытов, но при совместной подаче реагентов, каталитическая активность образцов быстро снижалась: степень превращения в течение часа падала с 60 до 5% (см. рис. 2, 5).

При замене водорода, подаваемого на гидрид интерметаллида или чернь рутения, на гелий каталитическая активность резко падала в течение первых минут опыта (рис. 3). Это свидетельствует о практическом отсутствии вклада обратной диффузии в превращении углеводородов.

Таким образом, наблюдаемое превращение углеводорода происходит без непосредственного контакта его с катализатором (гидрид металла, либо чернь рутения), т.е. минуя стадию предварительной активации. Для протекания реакции

необходим лишь поток активированного водорода, генерируемого в слое 3. Очевидно, скорость реакции должна лимитироваться количеством активированного водорода в потоке. Последнее, в свою очередь, определяется способностью металла либо гидрида активировать водород и площадью контакта с поверхностью инертного носителя. При неизменной площади контакта навеска компонента, активирующего водород, не должна оказывать заметного влияния на степень конверсии углеводорода. Опытные данные подтвердили это предположение. Каталитическая активность при раздельном способе подачи реагентов не зависит от навески катализатора (рис. 4, 1). При совместной подаче углеводорода и водорода на катализатор наблюдалось, как обычно, возрастание конверсии углеводородов с увеличением навески катализатора (см. рис. 4, 2).

Из рис. 4 видно также, что при раздельной подаче конверсия *n*-пентана было существенно выше, чем при совместной подаче. В то же время увеличение диаметра реактора, т.е. площади контакта реагентов, приводит к возрастанию степени конверсии углеводородов. При увеличении площади сечения реактора в 3 раза степень гидрогенолиза *n*-пентана повышается ~ в 2 раза.

Увеличить концентрацию активного водорода в случае гидридов переходных металлов можно, как известно (⁴), путем повышения температуры. В случае системы Zr-Ni-H + NaY в интервале 300–350 °С конверсия *n*-пентана растет. Дальнейшее повышение температуры не влияет на степень превращения. Можно предположить, что в этих условиях устанавливается стационарная концентрация активированного водорода в зоне реакции.

Таким образом, предложен принципиально новый способ осуществления каталитических реакций с использованием эффекта спилловера водорода. Отсутствие контакта углеводорода с активным компонентом каталитической системы позволяет вести процесс непрерывно, исключая периодическую регенерацию катализатора. Возможность протекания реакций углеводородов с высокими скоростями при малых навесках катализатора представляет существенный практический интерес.

Изложенные в настоящем сообщении данные обобщают результаты, содержащиеся в работах (^{7, 8}). Следует заметить, что недавно в работе (⁹) также показана возможность непрерывного гидрирования этилена с использованием спилловера водорода.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
17 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K.M. Sancler, J. Catal., v. 23, 298 (1971). ² X.M. Миначев, А.Н. Детюк и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2678. ³ X.M. Миначев, P.B. Дмитриев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2682. ⁴ E. Keren, A. Soffer, J. Catal., v. 50, 43 (1977). ⁵ S. Benbenek, T. Kjencki, Wiad. chem., v. 32, № 6, 405 (1978). ⁶ B.B. Лукин, Изв. АН СССР, неорг. матер. т. 14, № 9, 1593 (1978). ⁷ B.B. Лукин, X.H. Асхабова и др., Положит. решение по авт. заявке № 2666055 от 28 апреля 1979 г. ⁸ B.B. Лукин, X.H. Асхабова и др., Положит. решение по авт. заявке № 2666056 от 16 мая 1979 г. ⁹ S.W. Mariana, P.A. Sezman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., № 20, 391 (1978).

УДК 547.821.2:542.97

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
РЯДА ПИРИДИНА НА ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ
И ГАФНИЯ*****В. В. Лукин, В. А. Галафеев, А. Б. Спиридонова,
А. Ф. Платэ***

Процессы гидрирования и гидрогенолиза азотистых оснований, содержащихся в каменноугольных смолах и нефти, изучаются в связи с необходимостью углубленной переработки природного сырья и для получения ценных для народного хозяйства продуктов.

Деструкция азотистых гетероциклов, являющихся, как и серосодержащие соединения, ядами стационарных катализаторов нефтепереработки, в настоящее время интенсивно изучается. Однако в целом этой теме посвящено сравнительно мало исследований. В работах [1-4] было установлено, что на катализаторах Co , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур $200-400^\circ$ и давлений водорода $1,1-8,0 \text{ МПа}$ превращения пиридина представляют собой сложный многоступенчатый процесс, в результате которого получается смесь продуктов, содержащих около 10 соединений.

Важное место занимает поиск катализаторов, на которых возможно проведение переработки природного сырья без предварительной гидроочистки.

В этой связи представляют интерес катализаторы на основе гидридов интерметаллидов переходных металлов. В работах [5, 6] показано, что каталитические системы на основе гидридов Zr-Ni-H , Hf-Ni-H , Zr-Co-H обладают высокой активностью и стабильностью в реакциях, идущих с разрывом C-C связи.

В настоящей работе исследована каталитическая активность гидридов интерметаллидов на основе Zr и Hf . В качестве модельных соединений взяты гетероциклы пиридинового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована каталитическая активность гидридов $\text{Zr-Ni-H}_{2,7}$, $\text{Zr-Ni}_{0,3}-\text{Cu}_{0,1}-\text{H}_{1,6}$, $\text{Hf-Ni-H}_{2,0}$, $\text{Hf-Co-H}_{2,8}$. Гидриды были приготовлены взаимодействием интерметаллидов со спектрально чистым водородом, источником которого служил гидрид интерметаллида Ti-Mo . Методика приготовления описана в работе [7]. Для сравнения изучена также активность системы Ni/ZrO_2 , полученной соосаждением гидроокисей никеля и циркония с последующим восстановлением водородом.

Опыты проводили в проточной каталитической системе с импульсным и барботажным способами подачи исходных веществ, в интервале температур $200-500^\circ$. Скорость газа-носителя (водород) 60 мл/мин , навеска катализатора $0,3 \text{ г}$, размер частиц катализатора $0,04-0,07 \text{ мм}$. Расход вещества (пиридин, пиперидин, 2-, 3- и 4-пиколины) составлял

Превращение пиридина в проточной каталитической установке с барботажным способом подачи пиридина

Катализатор	Удельная поверхность после опытов, м ² /г	240°	260°	280°	320°	360°	420°	480°
Zr-Ni-H ₂ ,7	2,5	84	100	—	—	—	—	—
Ni/ZrO ₂	100,0	78	86	100	—	—	—	—
Zr-Ni _{0,9} -Cu _{0,1} -H ₂ ,8	4,2	18	20	28	42	60	68	90
И-I-Ni-H ₂ ,9	6,2	20	22	26	38	62	90	100
И-II-Co-H ₂ ,4	3,3	10	12	15	24	40	54	92

1,8·10⁻³ моль/ч при барботажном способе подачи. Количество вводимого вещества при импульсной подаче 1–3 мкл. Для работы были взяты хроматографически чистые исходные вещества.

Анализ продуктов проводили методом ГЖХ с использованием двух насыпных колонок. Первая колонка 1 м×2 мм была заполнена поропак-ом R с нанесенными на него триэтаноламином (10 мас.%) и КОН (3 мас.%) и служила для анализа высококипящих продуктов превращения. Вторая колонка 1 м×6 мм была заполнена хромсорбтом W с нанесенными на него триэтаноламином (10 мас.%) и КОН (3 мас.%) и служила для анализа высококипящих продуктов и исходных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все изученные катализаторы активны в превращениях пиридина и пиколинов. Основные продукты превращений азотсодержащих гетероциклов — продукты их гидрогенолиза. В результате превращений пиридина образовывались пиперидин, метан, аммиак, метил- и этиламин. Все катализаторы проявили стабильность действия. В течение по крайней мере 70 ч не было обнаружено снижения каталитической активности.

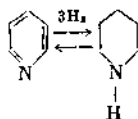
В таблице представлена зависимость степени превращения пиридина от температуры. Из таблицы видно, что полное превращение пиридина на гидриде интерметаллида Zr-Ni достигается уже при температуре 260°. Также при достаточно низкой температуре (280°) полное превращение пиридина достигается на Ni/ZrO₂. Однако следует учитывать, что удельная поверхность образца Ni/ZrO₂ значительно выше по сравнению с удельной поверхностью гидридов, как показано в таблице. Удельную поверхность катализаторов после опыта определяли по адсорбции азота по методике [8].

Ранее при исследовании превращений толуола показано, что введение меди в систему Zr-Ni-H приводит к снижению гидрирующей функции катализатора [9]. Аналогичная картина наблюдалась и в случае пиридина (см. таблицу). Этот результат связан с тем, что по данным рентгено-электронной спектроскопии при введении меди в систему относительное содержание Ni/Zr в поверхностном слое катализатора уменьшается с 0,7 до 0,1 [7].

Так как гидрид интерметаллида Zr-Ni оказался самым активным в превращениях пиридина, то этот катализатор был выбран для дальнейшего изучения.

Из литературных данных известно [10], что превращения пиридина в токе водорода начинаются со стадии его гидрирования с образованием

пиперидина:



который в дальнейшем подвергается гидрогенолизу.

На рис. 1 показана зависимость выхода пиперидина от температуры. Опыты проводили в импульсной каталитической установке на $Zr-Ni-H_{2,7}$. Количество вводимого пиридина 3 *мл.*

Как следует из рисунка, выход пиперидина проходит через максимум, лежащий в области температур 340–360°.

Аналогичную зависимость выхода гидрированного продукта наблюдали ранее на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [3, 4]. Уменьше-

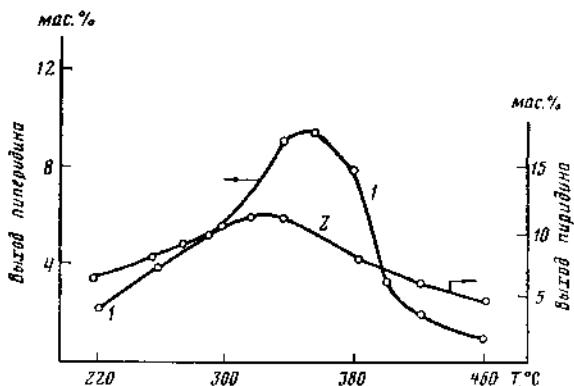


Рис. 1. Влияние температуры на выход пиперидина (1) и пиридина (2). Импульсная установка

ние выхода пиперидина можно объяснить увеличением скорости его гидрогенолиза с ростом температуры и тем, что равновесие реакции гидрирования с ростом температуры сдвигается в сторону исходного пиридина. Наличие лабильного равновесия пиридин-пиперидин было подтверждено при изучении превращений пиперидина на $Zr-Ni-H_{2,7}$ в импульсной каталитической установке. Количество вводимого пиперидина 3 *мл.* В продуктах превращений был обнаружен пиридин, а также амины, аммиак и метан, т. е. те же соединения, что и при гидрогенолизе пиридина.

В этом случае максимум выхода при температурах 320–330° и дальнейшее снижение выхода пиридина можно объяснить уменьшением относительного количества пиперидина из-за ускорения его гидрогенолиза с ростом температуры.

Таким образом, исследование превращений пиридина и пиперидина показало, что на всех исследуемых катализаторах при 200–500° в катализате преобладают продукты гидрогенолиза C–C- и C–N-связей.

На рис. 2 показана зависимость выхода продуктов гидрогенолиза пиридина (в массовых процентах в пересчете на превращенный пиридин) от температуры на $Zr-Ni-H_{2,7}$ в импульсном режиме. Количество вводимого пиридина 1 *мл.*

Аналогичный ход кривых зависимости выхода продуктов гидрогенолиза пиридина получен в проточной каталитической установке с барботажным способом подачи исходных веществ на $Zr-Ni-H_{2,7}$, $Zr-Ni_{1,9}-Cu_{0,1}-H_{1,6}$, $Hf-Ni-H_{2,6}$, $Hf-Co-H_{2,6}$ и Ni/ZrO_2 .

При температурах ниже 300° получали менее 5% продуктов гидрогенолиза, которые не были идентифицированы. При более высоких температурах

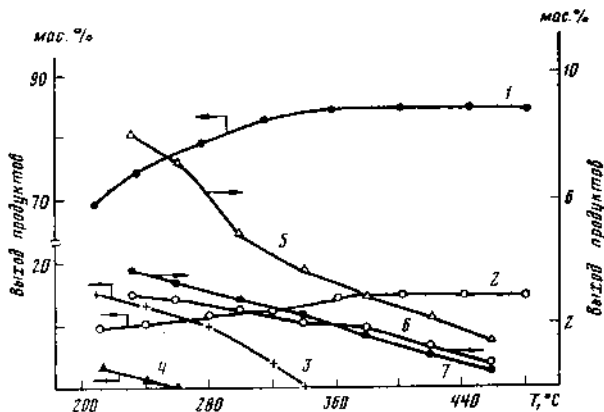


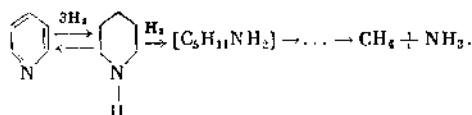
Рис. 2. Влияние температуры на выход продуктов гидрогенолиза пиридина и 2-, 3-, 4-пиперидинов на $Zr-Ni-H_{2,7}$.

1 — сумма метана и этила; 2 — аммиак; 3 — метиламин; 4 — этиламин; 5 — 4-пиперидин; 6 — 2-пиперидин; 7 — 3-пиперидин

ратурах они из катализата исчезали. Мы предполагаем, что это первичные амины, содержащие 3–5 атомов углерода в цепи.

Из рис. 2 видно, что в катализате при температурах выше 340° обнаружены только метан и аммиак, мольное отношение которых равно 5 : 1, что свидетельствует о полном разрыве всех C–C и C–N-связей.

Из литературы известно, что энергия разрыва C–C- и C–N-связей составляет 345 и 304 кДж соответственно. Отсюда следует, что при гидрогенолизе гетероциклического соединения более слабой является связь C–N, с разрушения которой и начинается гидрогенолиз гетероцикла. На основании полученных результатов и анализа литературных данных можно предположить, что гидрогенолиз пиридинового кольца на гидридах металлов и Ni/ZrO_2 протекает по следующей схеме:

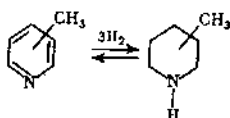


Пиперидин в продуктах реакции не был идентифицирован, по-видимому, из-за очень высокой скорости его гидрогенолиза. $Zr-Ni-H_{2,7}$ оказался высокоактивным катализатором и в превращениях пиперидинов. Общая степень превращения, равная 100%, для 2-, 3- и 4-пиперидинов достигалась при температурах 280, 340 и 280° соответственно.

Известно [10], что заместители в гетероциклических соединениях тормозят процесс гидрирования. Вследствие этого степень превращения пи-

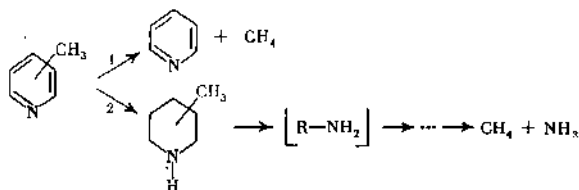
колинов при одинаковых условиях несколько меньше, чем в случае пиридина.

Полученные результаты показывают, что 2-, 3- и 4-пиколины претерпевают превращения, аналогичные превращениям пиридина. Однако кроме гидрирования и гидрогенолиза происходит гидрометилирование пиколинов с образованием пиридина. Так как в гетероцикле присутствует более слабая по сравнению с С—С-связями связь С—N, то процесс гидрометилирования в отличие от толуола [7] идет лишь в небольшой степени. В исследуемом интервале температур выход пиридина не превышал 6%. Превращения пиколинов, как и пиридина, начинаются также со стадии гидрирования кольца. В продуктах превращения 2-, 3- и 4-пиколинов были обнаружены 2-, 3- и 4-пипеколины. Из рис. 2 (величина импульса 3 мкА) видно, что характер зависимости выхода 2-, 3- и 4-пипеколинов от температуры одинаков. Выход пипеколинов уменьшается с ростом температуры, что объясняется увеличением скорости деструкции, а также смещением равновесия реакции гидрирования в сторону исходного пиколина.



В изученных условиях в катализате также преобладают продукты гидрогенолиза. Продуктами гидрогенолиза пиколинов были, как и в случае пиридина, амины, метан, этан и аммиак.

Таким образом, превращения пиколинов можно представить следующей схемой:



причем второе направление в условиях эксперимента значительно преобладало.

В заключение следует отметить, что в большинстве предыдущих работ [1-4] каталитические превращения проводили при высоких давлениях. Использование гидридов интерметаллидов позволяет проводить гидрогенолиз гетероциклов при атмосферном давлении, что значительно упрощает используемую аппаратуру.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана высокая каталитическая активность и стабильность действия гидридов интерметаллидов Zr-Ni, Zr-Ni_{0,8}-Cu_{0,1}, Hf-Ni, Hf-Co и Ni/ZrO₂ в превращениях соединений ряда пиридина.

2. Установлено, что превращения соединений ряда пиридина в излученных условиях — сложный многостадийный процесс, начальной стадией которого является гидрирование гетероцикла.

3. В присутствии Zr-Ni-H₂, наличие метильного заместителя в кольце пиридина снижает степень гидрогенолиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Beugeling, M. Boduszynski, F. Goudrian, J. W. M. Sonnemans. *J. Analyt. Letters*, **4**, 727, 1971.
2. J. Sonnemans, W. J. Neyens, P. Mars. *J. Catalysis*, **34**, 230, 1974.
3. J. Sonnemans, J. M. Janus, P. Mars. *J. Phys. Chem.*, **80**, 2107, 1976.
4. C. N. Satterfield, J. F. Cocchetto. *AIChE J.*, **21**, 1107, 1975.
5. В. В. Лунин, В. И. Дейнека, А. Ф. Платэ. *Нефтехимия*, **16**, 499, 1976.
6. В. В. Лунин. Изв. АН СССР, неорганические материалы, **14**, 1593, 1978.
7. Б. Ю. Рахамимов. Канд. дис., МГУ, М., 1979.
8. М. И. Тёмкин. *Ж. физ. химии*, **29**, 1610, 1955.
9. В. В. Лунин, Б. Ю. Рахамимов, Л. А. Эриванская. Изв. АН СССР, неорганические материалы, **14**, 1707, 1978.
10. И. В. Калечиц. *Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив «Химия»*, М., 1973, с. 209.
11. А. А. Баладин. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. «Наука», М., 1968, с. 120.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 сентября 1979 г.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $Zr-Ni-Cu-H$
В ГИДРОДЕМЕТИЛИРОВАНИИ ТОЛУОЛА

В. В. Луши, В. И. Нефедов, Б. Ю. Рахмимов, Л. А. Эриванская

Методом рентгеновской электронной спектроскопии показано, что поверхностный слой гидридов на основе интерметаллидов $Zr-Cu$ и $Zr-Ni-Cu$ обогащается медью или никелем в результате обработки гидридов при $400^\circ C$ водородом, содержащим примеси кислорода, или водородом. Соотношение никеля и меди в поверхностном слое системы $Zr-Ni-Cu-H$ зависит от соотношения этих элементов в исходном гидриде. На примере превращений толуола установлено, что введение добавок меди в интерметаллид $Zr-Ni$ позволяет регулировать избирательность каталитического действия гидридных контактов. В присутствии $ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,8-1,4}$ реакция гидродеметилирования толуола протекает селективно и с высоким выходом бензола.

Реакция гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов имеет большое практическое значение. Перспективными в отношении этой реакции являются катализаторы на основе гидридов интерметаллидов $Zn-Ni$ и $Hf-Ni$ [1]. Установлено, что каталитическая активность интерметаллических гидридов во многом определяется составом их поверхностного слоя [2, 3]. Так, в работе [2] было показано, что симбатно изменению относительного содержания никеля в поверхностном слое системы $Zr-Ni-H$ изменяется активность катализатора в превращениях толуола. Установлено также, что введение меди в интерметаллид циркония с никелем позволяет существенно повысить селективность гидродеметилирования толуола [4]. Было сделано предположение, что изменение селективности реакции при проведении ее в присутствии системы $Zr-Ni-Cu-H$ связано с изменением поверхностного состава катализатора.

В настоящей работе проведено исследование поверхностного состава и каталитической активности гидридов интерметаллидов $Zr-Ni-Cu$ и $Zr-Cu$ в превращениях толуола. Каталитические свойства системы $Ni-Cu$ достаточно подробно описаны [4]. Системы же $Zr-Ni-Cu$ и $Zr-Ni-Cu-H$ не изучены.

Экспериментальная часть. В работе использованы гидриды состава $ZrCuH_{0,8-1,0}$, $ZrNi_{0,3}Cu_{0,7}H_{1,2-1,4}$ и $ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,8-1,4}$, полученные по методике [1]. Наличие фазы $Zr-Ni-Cu-H$ подтверждено данными рентгенофазового анализа. Количество водорода в гидридах определяли методом вакуумной термоэкстракции [5]. Состав поверхностного слоя исследовали при помощи метода рентгеновской электронной спектроскопии [2].

Каталитические опыты проводили при атмосферном давлении в проточной установке с барботажным способом подачи толуола (0,21 г/ч) в токе водорода (2,4 л/ч). Навеска катализатора (размер частиц менее 0,1 мм) — 0,25 г. Катализатор смешивали с каталитически неактивным кварцем в соотношении 1 : 6. Перед опытом катализатор обрабатывали водородом, содержавшим после очистки $\sim 10-20\%$ кислорода, в течение 10 ч при $400^\circ C$.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на колонке длиной 3 м, заполненной полиэтиленгликолем 40 М (15 масс.%) на хроматоле, с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Обсуждение результатов. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии измерена интенсивность линий $Zr(3d)Cu(2p)Ni(2p)$. Полученные данные (таблица) показывают, что характерное для сплавов $Ni-Cu$ обогащение поверхности компонентом с меньшей поверхностной энергией, в данном случае медью [2], отчетливо проявляется и в исследованных нами системах. Наиболее заметное обогащение поверхности медью наблюдается в системе $Zr-Cu-H$, причем это можно заметить даже визуально — серо-стальной цвет, характерный для гидридов сплавов циркония, изменяется после обработки водородом на бурый, характерный для металлической меди.

Гидрид сплава $Zr-Cu$ оказался неактивным в превращениях толуола в интервале $100-500^\circ C$. По-видимому, отсутствие каталитической активности объясняется высоким содержанием в поверхностном слое гидрида $ZrCuH_{0,8-1,0}$ меди, неактивной в реакции гидрогенизации углеводородов.

Более сложные процессы, связанные с изменением состава поверхностного слоя, отмечены в случае гидридов тройных сплавов типа $Zr-Ni-Cu$. При этом происходит конкурентная сегрегация никеля и меди на поверхности гидридной фазы. Преобладающее количество того или иного компонента в поверхностном слое зависит от соотношения этих компонентов в объеме исходного гидрида сплава. Так, из данных таблицы видно, что после 10-часовой обработки водородом образца $ZrNi_{0,3}Cu_{0,7}H_{1,2-1,4}$ происходит относительное обогащение его поверхностного слоя медью, тогда как на-

Атомные отношения элементов в поверхностном слое

Гидрид	Cu/Zr	Ni/Zr	Ni/Cu	Cu/Zr	Ni/Zr	Ni/Cu
	Исходный			10 ч в H ₂ при 400° С		
ZrCuH _{0,8-1,0}	2,7	—	—	5,2	—	—
ZrNi _{0,3} Cu _{0,7} H _{1,2-1,4}	0,9	0,2	0,2	1,3(25,0)	0,1(0)	0,8(0)
ZrNi _{0,7} Cu _{0,3} H _{1,6-1,8}	0,2	0,3	1,5	0,4	1,1	2,8

Примечание: в скобках указаны значения, полученные при обработке в течение 5 ч при 400° С на воздухе.

верхность образца ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,6-1,8} обогащается главным образом никелем. Следует отметить, что сегрегация значительно ускоряется, если обработку гидрида водородом, содержащим примеси кислорода, заменить обработкой воздухом. После нагревания гидрида ZrNi_{0,3}Cu_{0,7}H_{1,2-1,4} в токе воздуха в течение 5 ч наблюдалось почти 30-кратное увеличение отношения Cu/Zr, а никель в поверхностном слое практически отсутствовал.

Как и предполагалось, гидриды тройных сплавов, содержащих цирконий, никель и медь, по своим каталитическим свойствам отличаются от гидридов Zr—Cu и Zr—Ni. В отличие от каталитически неактивной в отношении превращений толуола системы Zr—Cu—H гидриды типа Zr—Ni—Cu—H, так же как и гидрид Zr—Ni—H, являются катализаторами реакций гидрирования, гидродеметилирования, гидрогенолиза толуола. В то же время наличие наряду с никелем меди в поверхностном слое гидрида тройного сплава приводит к существенному изменению соотношения скоростей этих реакций по сравнению с наблюдаемым в случае Zr—Ni—H. Так, гидрирование толуола в присутствии ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,6-1,8} протекало лишь в незначительной степени, тогда как в аналогичных условиях в присутствии ZrNiH_{2,8} конверсия толуола в метилциклогексан достигала 70 масс. % [1]. В значительно меньшей степени протекал также полный гидрогенолиз толуола, а реакция его гидродеметилирования протекала с большим выходом бензола и с более высокой селективностью. Максимальный выход бензола на ZrNi_{0,7}Cu_{0,3}H_{1,6-1,8} был получен при 450° С и составлял 80 молей на 100 молей толуола. Мольные отношения бензол / метан были близки к единице и свидетельствовали о высокой селективности процесса.

Таким образом, полученные результаты показывают принципиальную возможность регулирования избирательности каталитического действия гидридных контактов введением в исходный интерметаллид Zr—Ni добавок меди. Катализатор на основе гидрида интерметаллида тройного сплава, содержащего цирконий, никель и медь, может иметь практическое значение для получения бензола в результате реакции гидродеалкилирования алкилбензолов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.X.1979

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лукин, Б. Ю. Рахамимов, Л. А. Эриванская, Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 14, 1706, 1978.
2. В. В. Лукин, В. И. Нефедов, Э. К. Жумадилов, Б. Ю. Рахамимов, П. А. Чернавский, Докл. АН СССР, 240, 114, 1978.
3. Г. С. Кринчик, Л. В. Никитин, В. В. Лукин, П. А. Чернавский, Физ. тв. тела, 21, 599, 1979.
4. W. M. H. Sachler, R. A. Van Santen, Adv. Catalysis, 26, 69, 1977.
5. В. В. Грушина, А. М. Родин, Ж. физ. химии, 37, 559, 1963.

В. И. Нефедов, В. В. Лунин, Н. Г. Чулков

УДК 541.128:547.533

**ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Zr—Ni ОТ ОБЪЕМНОГО
СОСТАВА И СПОСОБА ОБРАБОТКИ**

Проведено рентгеноэлектронное исследование зависимости состава поверхности интерметаллидов Zr_2Ni , $ZrNi$ и $ZrNi_5$ от времени прогрева на воздухе при температуре 200 °С. Изучено изменение относительных интенсивностей линий $Zr3d$, $Ni3p$ и $Ni2p$ в процессе ионного травления и в зависимости от угла выхода фотоэлектронов. Поверхностный слой интерметаллидов после окисления имеет следующий состав; самый верхний слой, обогащенный $Ni(NiO)$, причем его содержание растет со временем прогрева; затем слой, обогащенный ZrO_2 . Минимум отношения Ni/Zr наблюдается на расстоянии 10—40 Å от поверхности в зависимости от состава и времени обработки интерметаллида. Далее следует слой, обогащенный Ni , а на глубине 1000—1600 Å достигается стехиометрический состав. Появление пленки Ni на поверхности ZrO_2 объясняется диффузией Ni через пленку окислов.

1. Введение. Гидрид $Zr—Ni—H$ является эффективным катализатором гидрирования, изомеризации и других реакций углеводородов с участием водорода. В работах [1—3] для систем $Zr—Ni—H$ и $Zr—Ni—Cu—H$ на основе рентгеноэлектронных исследований показано, что прогрев на воздухе при 350 °С приводит к повышению содержания Ni или Cu на поверхности катализатора. Одновременно возрастает и каталитическая активность. Авторы предполагают провести детальное исследование различных катализаторов на основе интерметаллидов $Zr—Ni$. В качестве первого этапа в настоящей работе исследован состав поверхности интерметаллидов $Zr—Ni$ в зависимости от концентрации компонентов и термической обработки.

2. Экспериментальная часть. Интерметаллиды состава Zr_2Ni , $ZrNi$ и $ZrNi_5$ получены сплавлением чистых металлов в нужных соотношениях с последующим многократным переплавлением. Фазовый состав контролировался рентгенографически.

Рентгеноэлектронные исследования проводились на спектрометре АДЕС-400. Спектры возбуждались Mg анодом при режиме рентгеновской трубки 10 кВ, 20 мА. Угол между направлениями вылета фотоэлектронов и ионизирующего излучения составлял 90° при проведении послойного анализа. Послойное стравливание осуществлялось с помощью ионов Ag^+ с энергией 8 кэВ при плотности тока около 25 мкА/см². Работа велась в вакууме 10⁻⁶ Па, поэтому следовало считаться с окислением самого верхнего слоя пленки. Это, однако, не влияло существенным образом на изучаемое распределение Zr и Ni вдоль толщины пленки.

Для анализа выбраны линии $Ni2p$, $Ni3p$ и $Zr3d$.

3. Количественный рентгеноэлектронный анализ интерметаллидов $Zr—Ni$. Для бинарного сплава в процессе послойного стравливания справедливо [4] следующее соотношение между интенсивностями I , сечениями фотоионизации уровней σ , длинами свободного пробега фотоэлектронов λ , коэффициентами распыления s и концентрациями $C_{(v)}$ в объеме:

$$I_{Ni}/I_{Zr} = [(\sigma_{Ni}/\sigma_{Zr}) (s_{Zr}/s_{Ni}) (\lambda_{Ni}/\lambda_{Zr})] C_{Ni(v)}/C_{Zr(v)}. \quad (1)$$

Соотношение (1) позволяет построить градуировочную кривую зависимости I_{Ni}/I_{Zr} от $C_{Ni(v)}/C_{Zr(v)}$. Такие градуировочные кривые построены для I_{Ni3p}/I_{Zr3d} (рис. 1) и I_{Ni2p}/I_{Zr3d} . В обоих случаях получены приблизительно линейные зависимости I_{Ni}/I_{Zr} от $C_{Ni(v)}/C_{Zr(v)}$. Отсюда видно, что отношение s_{Zr}/s_{Ni} слабо зависит от концентраций в исследованной области concentra-

ций. Тем не менее, важно подчеркнуть, что отклонение от линейности существенно: на основе простой линейной зависимости ошибка составляет до 10 %. Отметим, что $\lg \alpha$ на рис. 1 примерно на 4 % больше $\lg \beta$.

Если воспользоваться теоретическими значениями σ [5], а величины λ оценить на основе работы [6], то значение s_{Zr}/s_{Ni} равно приблизительно 0,9, причем практически совпадающие значения получаются из соотношений I_{Ni3p}/I_{Zr3d} и I_{Ni2p}/I_{Zr3d} . Отметим, что отношение s_{Zr}/s_{Ni} сильно зависит

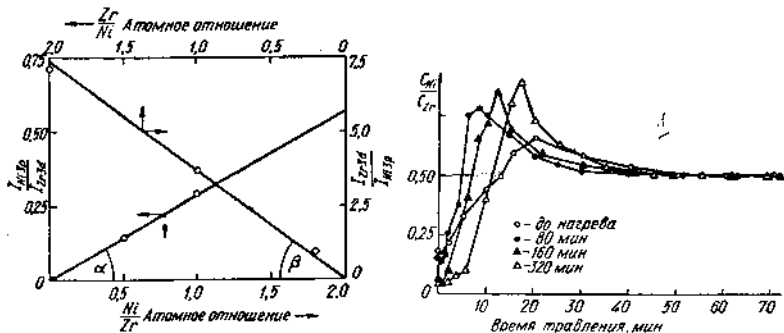


Рис. 1. Градуировочная кривая зависимости I_{Ni3p}/I_{Zr3d} от состава интерметаллидов Zr—Ni.

Рис. 2. Профили концентраций интерметаллида Zr₂Ni, показывающие зависимость атомного отношения Ni/Zr от времени травления при различной продолжительности прогрева на воздухе при 200 °С.

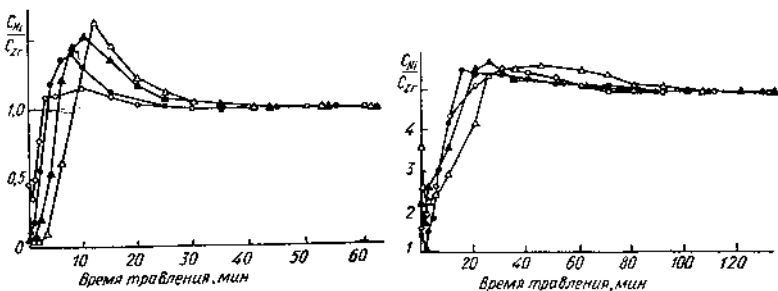


Рис. 3. Профили концентраций интерметаллида ZrNi, показывающие зависимость атомного отношения Ni/Zr от времени травления при различной продолжительности прогрева на воздухе при 200 °С.

Рис. 4. Профили концентраций интерметаллида ZrNi₅, показывающие зависимость атомного отношения Ni/Zr от времени травления при различной продолжительности прогрева на воздухе при 200 °С.

от условий проведения эксперимента, например от энергии ионов, степени окисления поверхности, угла падения ионов и т. д. [7]. Соотношение s_{Zr}/s_{Ni} для чистых металлов при энергии ионов Ag^+ 500 эВ равно около 0,5 [7].

Градуировочный график (рис. 1) по смыслу своего построения относится к сплаву Zr—Ni. Его применение для верхнего поверхностного слоя образца, в результате термической обработки состоит из окислов, не является полностью оправданным. Однако проведение градуировки смеси NiO и ZrO₂ с учетом различия s_{Ni} и s_{Zr} не представляется возможным. Вследствие этого градуировочный график (рис. 1) применялся также и для самых верхних слоев образца. По-видимому, допускаемая при этом ошибка не является существенной, в том смысле, что результаты качественного характера заведомо сохраняются. Необходимо учесть, что градуировочный график строился в сравнительно

плохом вакууме (10^{-6} Па), следовательно, поверхность сплава была частично окислена. Кроме того, сохранение постоянства s_{Zr}/s_{Ni} в большом диапазоне изменения концентраций оправдывает применение градуировки (рис. 1) для поверхностной пленки, где наблюдается заметное изменение концентраций Ni/Zr в зависимости от глубины (см. ниже). Отметим, что результаты по характеру поверхностного слоя, полученные с использованием ионного травления, полностью согласуются с результатами, полученными при изучении угловой зависимости интенсивностей.

4. Обсуждение результатов. Исследованы интерметаллиды Zr_2Ni , $ZrNi$ и $ZrNi_5$ после прогрева при $200^\circ C$ на воздухе в течение 80, 160 и 320 мин. Изучено изменение концентраций Ni/Zr по глубине с помо-

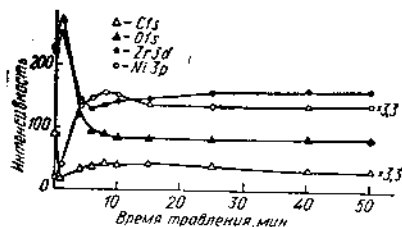
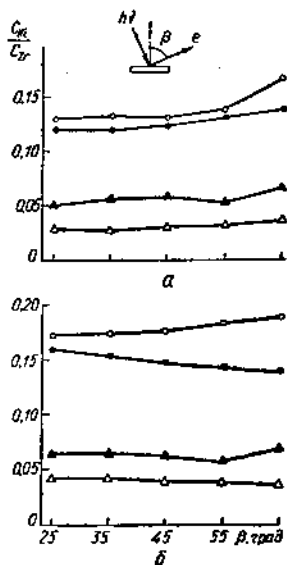


Рис. 5. Интенсивности Cls-, O1s-, Zr3d-, Ni3p-линий интерметаллида ZrNi, прогретого в течение 80 мин на воздухе при $200^\circ C$ в зависимости от времени травления.

Рис. 6. Состав поверхности интерметаллида Zr_2Ni , определенный при различных углах выхода фотоэлектронов при различной продолжительности прогрева на воздухе при $200^\circ C$. Для определения состава поверхности использованы отношения интенсивностей I_{Ni2p}/I_{Zr3d} а) и I_{Ni3p}/I_{Zr3d} б).



щью ионного травления, а также в результате измерения угловой зависимости интенсивностей. Угловая зависимость измерялась до травления, а также через 0,5, 1,0 и 2,0 мин после проведения травления.

Для увеличения объема информации использовали две линии Ni: Ni3р и Ni2р. В первом случае длина свободного пробега фотоэлектрона λ в неорганических соединениях на основе работы [6] оценена в 33 Å а во втором случае $\lambda=19$ Å. Иными словами, линия Ni2р позволяет исследовать более тонкий слой поверхности. Величина λ_{Zr3d} равна 31 Å.

Часть результатов представлена на рис. 2—10.

В дальнейшем ограничимся обсуждением данных только для образцов, прошедших термическую обработку, поскольку эти результаты достаточно хорошо воспроизводятся. Для полноты приведены результаты и для образцов до термической обработки, однако они в настоящей работе не обсуждаются, поскольку состав поверхности заметно зависит от предистории образца (способа обработки поверхности при изготовлении образца).

Ионное травление. На рис. 2—5 представлены данные по ионному травлению образцов, прогретых при $200^\circ C$. Ориентировочно 1 мин травления соответствует 20 Å. На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В результате прогрева на поверхности образцов образуется слой окислов ZrO_2 и NiO. Это следует, в частности, из значений энергий Zr3d_{5/2}, Ni3р и Ni2р. Полученные значения энергий до травления

несколько выше, чем для чистых оксидов [8], по-видимому, вследствие образования гидроксильных соединений. Образование оксидов следует также из высокой интенсивности линии O1s поверхностных слоев (рис. 5). Слой оксидов растет с увеличением времени прогрева (рис. 2—4).

2. Поверхностный слой оксидов обогащен ZrO_2 . Это следует из соотношений Ni/Zr (рис. 2—4), а также из хорошей корреляции интенсивностей линий O1s и Zr3d (рис. 5). Степень обогащения слоя оксидов

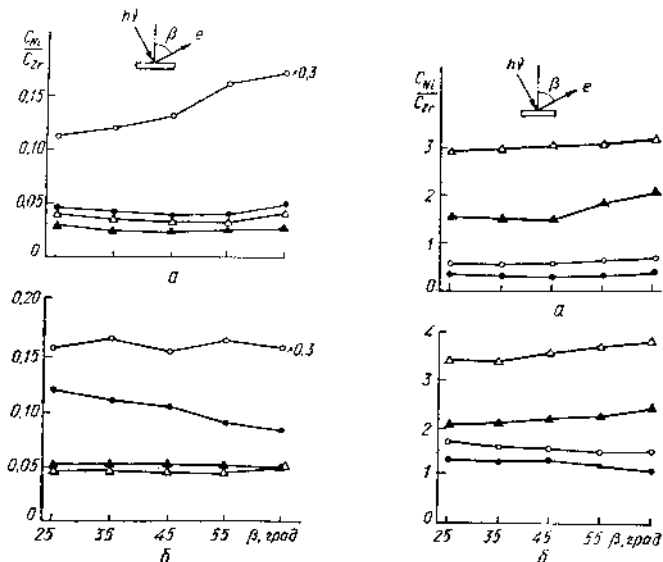


Рис. 7. Состав поверхности интерметаллида $ZrNi$, определенный при различных углах выхода фотоэлектронов при различной продолжительности прогрева на воздухе при $200^\circ C$. Для определения состава поверхности использованы отношения интенсивностей I_{Ni2p}/I_{Zr3d} (а) и I_{Ni3p}/I_{Zr3d} (б).

Рис. 8. Состав поверхности интерметаллида $ZrNi_5$, определенный при различных углах выхода фотоэлектронов при различной продолжительности прогрева на воздухе при $200^\circ C$. Для определения состава поверхности использованы отношения интенсивностей I_{Ni2p}/I_{Zr3d} (а) и I_{Ni3p}/I_{Zr3d} (б).

атомами Zr для интерметаллидов Zr_2Ni и $ZrNi$ по сравнению с объемом велика: отношение Ni/Zr в 5—10 раз меньше, чем в интерметаллиде, причем увеличение времени прогрева несколько способствует (особенно для Zr_2Ni) этим изменениям отношения Ni/Zr.

3. В случае интерметаллида $ZrNi_5$ особенно отчетливо, а во многих случаях для интерметаллидов Zr_2Ni и $ZrNi$ проявляется наличие слоистой структуры поверхностного слоя оксидов: самый верхний слой содержит несколько больше NiO, чем следующий за ним. Этот эффект для $ZrNi_5$ увеличивается со временем прогрева. Слой оксидов с максимальным содержанием Zr постепенно обогащается Ni, причем за слоем оксидов следует область сплава Zr—Ni, обогащенная атомами Ni. По сравнению с объемом (рис. 2—4) степень обогащения никелем увеличивается в ряду $ZrNi_5$, $ZrNi$, Zr_2Ni с уменьшением относительного содержания Ni, а также частично с увеличением времени прогрева для интерметаллидов $ZrNi$ и Zr_2Ni . Ширина этого обогащенного никелем слоя растет со временем прогрева. Далее на глубине около 1000—1600 Å достигается стехиометрический состав интерметаллида.

Угловые зависимости интенсивностей. Часть экспериментальных данных представлена на рис. 6—8. Отметим, что при угле β выхода

фотоэлектронов относительно нормали к поверхности, равном 25° , глубина исследуемого слоя $\lambda \cos \beta$ равна приблизительно 30 Å для линий Ni3р и Zr3d, и 18 Å для Ni2р. При $\beta=65^\circ$ эти величины равны 13 и 8 Å, соответственно. Для данных на рис. 6—8 можно отметить следующие закономерности. С повышением угла β в интерметаллидах Zr_2Ni и $ZrNi$, как правило, наблюдается небольшое падение отношения Ni/Zr при использовании линий Ni3р и Zr3d. При определении этого

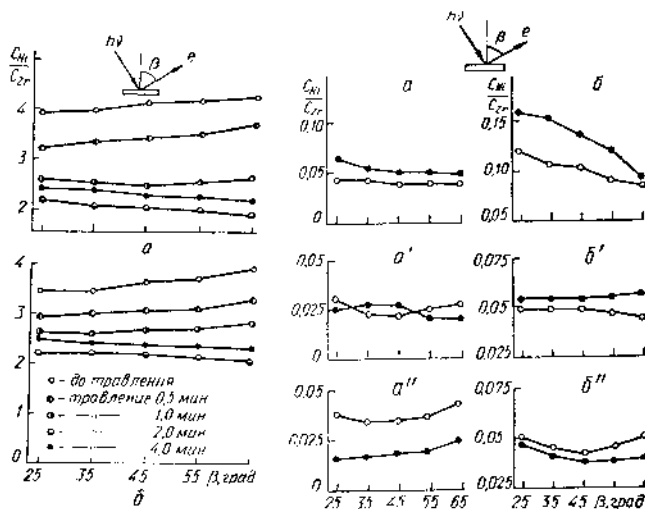


Рис. 9. Состав поверхности интерметаллида $ZrNi_5$, прогретого 320 мин на воздухе при $200^\circ C$, определенный при различных углах выхода фотоэлектронов до и после травления. Для определения состава поверхности использованы отношения интенсивностей I_{Ni2p}/I_{Zr3d} (а) и I_{Ni3p}/I_{Zr3d} (б).

Рис. 10. Состав поверхности интерметаллида $ZrNi$, прогретого на воздухе при $200^\circ C$ в течение 80 мин (а, б), 160 мин (а', б') и 320 мин (а'', б''), определенный при различных углах выхода фотоэлектронов до (○) и после 0,5 мин травления (●). Для определения состава поверхности использованы отношения интенсивностей I_{Ni2p}/I_{Zr3d} (а) и I_{Ni3p}/I_{Zr3d} (б).

отношения с помощью линий Ni2р и Zr3d наблюдается обычно даже небольшой рост атомного соотношения Ni/Zr, особенно при больших значениях β . Атомное отношение Ni/Zr при определении с помощью линий Ni2р и Zr3d несколько меньше, чем при определении его с помощью линий Ni3р и Zr3d. Это относится, в первую очередь, к исходному и малопрогретому образцу (рис. 6, 7). Этот результат свидетельствует о том, что минимум атомарного отношения Ni/Zr лежит приблизительно на расстоянии 10—15 Å от поверхности. Эти результаты согласуются с данными ионного травления (см. выше, рис. 2—4), согласно которым минимум отношения Ni/Zr достигается примерно через 0,5 мин травления, что соответствует приблизительно удалению поверхностного слоя толщиной 10 Å. Для образца $ZrNi_5$ в некоторых случаях (соответствующих длительному прогреву) наблюдается рост отношения Ni/Zr с увеличением β также и при определении этого отношения с помощью линий Ni3р и Zr3d (рис. 8). Существование, что атомарное отношение Ni/Zr в этих случаях больше при его определении с помощью линий Ni2р и Zr3d, чем при определении его с помощью линий Ni3р и Zr3d (рис. 8). Полученные результаты можно объяснить тем, что для этих образцов минимум отношения Ni/Zr лежит на расстоянии большем или равном 30 Å. Этот результат согласуется с данными по ионному травлению (рис. 4). В частности, минимум отношения Ni/Zr при

прогреве в течение 160 мин достигается через 1 мин травления (ориентировочно 20 Å), а при прогреве в течение 320 мин этот минимум достигается через 2 мин (ориентировочно 40 Å).

Эти выводы следуют также из анализа угловой зависимости отношения Ni/Zr в процессе ионного травления (рис. 9). После травления в течение 1 мин отношение Ni/Zr еще возрастает с увеличением угла, а после травления в течение 2 мин это отношение уменьшается с ростом угла β .

Отметим, наконец, что полученный выше результат для ZrNi₅ об удалении района с минимальным отношением Ni/Zr от поверхности с повышением времени прогрева имеет место также и для интерметаллида ZrNi.

В частности, из приведенных на рис. 10 данных для ZrNi следует, что после 0,5 мин травления интерметаллида, прогретого в течение 80 мин, отношение Ni/Zr уменьшается с увеличением β , т. е. слой с минимальным отношением Ni/Zr или стравлен, или практически достигнут. При прогреве в течение 160 мин после травления в течение 0,5 мин угловая зависимость отношения Ni/Zr практически отсутствует, а при прогреве в течение 320 мин после травления 0,5 мин при больших углах β наблюдается даже рост отношения Ni/Zr, особенно заметный при использовании линии Ni2p. Этот факт свидетельствует о том, что слой с минимальным отношением Ni/Zr еще не достигнут в результате травления.

Процесс формирования поверхности при окислении интерметаллидов Zr—Ni. Для объяснения полученных результатов рассмотрим процесс окисления бинарного сплава при условии селективного окисления одного из компонентов.

Как показано в работе [9], степень сегрегации компонентов бинарного сплава (AB) определяется фактором селективности окисления $\delta(\Delta G) = \Delta G_A - \Delta G_B$, где ΔG_A и ΔG_B — изобарно-изотермические потенциалы образования соответствующих окислов. Для окислов NiO и ZrO₂ эти величины равны, соответственно, $-213,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и $-1027,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ [10]. Фактор селективности $|\delta(\Delta G)| = 814,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, т. е. цирконий является селективно

окисляющимся компонентом. В процессе окисления интерметаллических соединений Zr и Ni первоначально происходит обогащение поверхности цирконием в форме нестехиометрического оксида ZrO_{2-x} и образование слоя, обогащенного никелем на границе раздела оксид — металл.

Таким образом, первая стадия окисления интерметаллидов Zr и Ni характеризуется преимущественным окислением Zr за счет диффузии кислорода во внутрь интерметаллида. Для объяснения увеличения содержания Ni на поверхности в зависимости от времени прогрева предлагаем следующую модель. После образования достаточно толстого слоя ZrO_{2-x} и обеднения его атомами Ni, на поверхности существенную роль наряду с диффузией кислорода во внутрь интерметаллида начинает играть диффузия Ni через пленку окислов, что приводит к росту содержания Ni на самой поверхности и увеличению расстояния минимального значения отношения Ni/Zr от поверхности с увеличением времени прогрева (см. выше и рис. 4). Диффузия атомов Ni через пленку окислов объясняет ряд свойств этой пленки Ni на поверхности.

В частности, если прогрев интерметаллидов Zr и Ni вести в атмосфере чистого H₂, где кислород практически отсутствует, то обогащения поверхности Ni не наблюдается. Наличие следов кислорода приводит к обогащению поверхности атомами Ni. Кроме того, подтверждением диффузионного процесса появления пленки Ni на поверхности ZrO_{2-x} является также высокая степень дисперсности Ni на поверхности. Высокая степень дисперсности Ni следует из высокой каталитической ак-

тивности, а также из способности к воспламенению Ni на поверхности на воздухе (если прогрев проводился в атмосфере H₂ с незначительным содержанием кислорода).

1. Влияние поверхностной сегрегации на каталитические свойства ZrNiHx / В. В. Лунин, В. И. Нефедов, Е. К. Жумадилов и др.— ДАН СССР, 1978, 240, № 1, с. 114—116.
2. Влияние поверхностного состава на каталитические свойства системы Zr—Ni—Cu—H в гидродеметилировании толуола / В. В. Лунин, В. И. Нефедов, Л. А. Эрянская, Б. Ю. Рахамимов.— ЖФХ, 1980, 54, вып. 7, с. 1853—1858.
3. Лунин В. В., Чернавский П. А. Влияние состава поверхностного слоя на каталитические свойства системы.— В кн.: Тр. IV Междунар. симпоз. по гетероген. катализу, Варна, 1979. София: Изд-во Болг. акад. наук, 1979, т. 1, с. 409—419.
4. X-Ray photoelectron study of thin evaporated films of Fe/Ni alloy / V. I. Nefedov, P. P. Pozdeyev, V. F. Dorfman, B. N. Pypkin.— Surf. Interface Anal., 1980, 2, N 1, p. 26—30.
5. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra / V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, Ya. V. Salyn et al.— J. Electron Spectrosc., 1975, 7, N 3, p. 175—185.
6. Seah M. P., Dench W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids.— Surf. Interface Anal., 1979, 1, N 1, p. 2—18.
7. Wehner G. K. Methods of surface analysis / Ed. A. W. Zhanderna.— New York: Elsevier, 1975, vol. 1. 581 p.
8. X-ray photoelectron study of oxides and molybdates / V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, Ya. V. Salyn et al.— J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1976, 1, N 4, p. 551—568.
9. Bastow B. D., Whittle D. P., Wood G. C. The diffusion-controlled growth of solid solution scales on binary alloys.— Proc. Roy. Soc. London A, 1977, 356, N 1685, p. 177—214.
10. Smithells Colin J. Metals reference book.— London, 1976.— 1216 p.

Институт общей и неорганической химии АН СССР

Поступила в редакцию
27.IV 1981 г.

В.В. ЛУНИН, Ю.И. СОЛОВЕЦКИЙ, П.А. ЧЕРНАВСКИЙ, П.В. РЯБЧЕНКО
**ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ**

(Представлено академиком А.В. Новоселовой 22 V 1981)

Весьма перспективными катализаторами в реакциях органических соединений являются гидриды интерметаллидов на основе Ti, Zr и Hf [1]. Установлено, что каталитическая активность интерметаллических гидридов во многом определяется составом их поверхностного слоя [2]. Известно, что активная поверхность таких катализаторов формируется под непосредственным влиянием выделяющегося из гидрида водорода. К сожалению, систематическое исследование кинетики разложения гидридов не проводили. Имеются лишь сведения о выделении водорода из некоторых бинарных гидридов [3]. Данные о кинетике разложения тройных гидридов в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе изучена кинетика выделения водорода из гидридов $ZrH_{1,95}$, $ZrNiH_{2,88}$, $ZrCoH_{2,88}$, $ZrFeH_{0,52}$ и $ZrCo_2H_{0,20}$. Для этого использовали усовершенствованную методику несущего газа [4]. Принцип методики заключается в переносе выделяющегося из гидрида водорода инертным газом (Ar) из реакционной зоны в регистрирующее устройство (детектор по теплопроводности хроматографа ЛХМ-8МД). Установка позволяла непрерывно определять концентрацию водорода в Ar, пропорциональную (при постоянной скорости потока газа-носителя) скорости выделения водорода из гидридов $u_{отн}$. Конструкция реактора допускала быстрое охлаждение реакционной зоны и возможность контроля состава гидрида. Определение содержания водорода в гидридах проводили методом термовакуумной экстракции [5].

На рис. 1 изображены зависимости относительной скорости выделения водорода от времени для гидридов $ZrCoH_{2,88}$ и $ZrH_{1,95}$. Кривые имеют два хорошо выраженных максимума. Можно предположить, что наличие более чем одного максимума на кинетических кривых обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в гидридах в процессе выделения водорода. Известно, что гидриды $ZrH_{1,95}$ [6] и $ZrCoH_{2,88}$ [7] представляют собой сложные системы, характеризующиеся существованием нескольких фаз с различным содержанием водорода. Для установле-

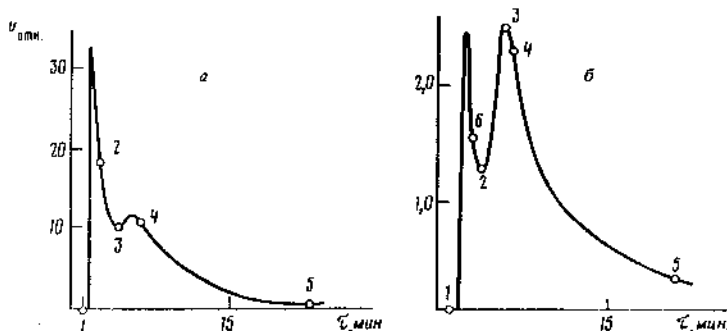


Рис. 1. Зависимость относительной скорости выделения водорода из гидридов $ZrCoH_{2,88}$ (а) ($T = 610$ K) и $ZrH_{1,95}$ (б) ($T = 949$ K) от времени

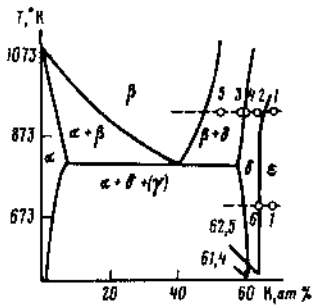


Рис. 2. Влияние выделения водорода на фазовый состав системы Zr-H. Диаграмма состояния системы дана согласно [6]

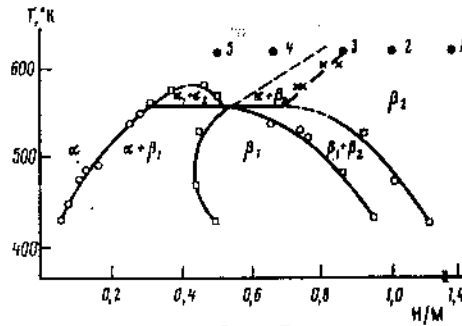


Рис. 3. Влияние выделения водорода на фазовый состав системы Zr-Co-H. Диаграмма состояния системы дана согласно [7]

ния фаз гидрида, соответствующих максимумам скорости выделения водорода, образцы гидридов, находящиеся в реакционной зоне, быстро охлаждали до комнатной температуры. Тем самым полностью прекращался процесс выделения водорода. Затем образцы анализировали на содержание в них остаточного водорода. Так были определены составы гидридов в точках, указанных на рис. 1 цифрами 1-6. Стехиометрические коэффициенты по водороду для этих проб приведены в табл. 1 и на фазовых диаграммах систем Zr-H [6] и Zr-Co-H [7] (рис. 2 и 3 соответственно).

Из представленных результатов видно, что выделение водорода из гидрида $ZrH_{1,95}$ сопровождается двумя фазовыми переходами из ϵ -фазы в δ -фазу и из δ -фазы в $(\beta + \delta)$ -фазу, причем каждому фазовому переходу соответствует локальный максимум на кривой $v_{отн}$. Для гидрида $ZrCoH_{2,88}$ также наблюдаются два фазовых перехода: первый из β_2 -фазы в $(\alpha + \beta_2)$ -фазы и второй из $(\alpha + \beta_2)$ -фазы в α -фазу. Однако содержание водорода в образце $ZrCoH_{2,88}$ после первого максимума $v_{отн}$ (точка 2 на рис. 1а и 3) позволило отнести его к β_2 -фазе. Для выяснения причины появления максимума $v_{отн}$, не сопровождаемого фазовым переходом, были определены энергии активации выделения водорода из различных фаз гидридов. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Значения $E_{акт}$ для различных гидридов близки и составляют 40-46 кДж/моль. Лишь для гидрида $ZrCoH_{2,88}$ значение $E_{акт}$ для первого максимума $v_{отн}$ сильно отличается: 17 ± 4 кДж/моль. $E_{акт}$ диффузии водорода [8] из $ZrH_{1,95}$ близка к $E_{акт}$ выделения водорода. Анализ фазового состава $ZrCoH_{2,88}$ в точке 2 рис. 1а и 3 и низкое значение $E_{акт}$ позволяет предположить, что первый максимум $v_{отн}$ на кинетической кривой для системы $ZrCoH_{2,88}$ появляется в результате выделения водорода, отличающегося более слабой связью с кристаллической решеткой интерметаллида.

Поскольку в результате фазовых переходов $\beta_2 \rightarrow (\alpha + \beta_2)$ и $(\alpha + \beta_2) \rightarrow \alpha$ выделяется незначительное количество водорода (около 0,1 H/M), то второй максимум $v_{отн}$ на рис. 1а является, по-видимому, результатом наложения двух последовательно идущих процессов выделения водорода из различных фаз. Это предположение подтверждается и определением состава гидрида в точках 4 и 5 рис. 1а и 3. Анализ стехиометрии системы Zr-Co-H по водороду после первого максимума $v_{отн}$ для различных температур позволил уточнить предполагаемую границу β_2 - и $(\alpha + \beta_2)$ -фаз (рис. 3). В силу сказанного определить границу α - и $(\alpha + \beta_2)$ -фаз по результатам кинетики выделения водорода не представляется возможным.

Таблица 1

Содержание водорода в образцах гидридов после частичного разложения

Гидрид	№ образца	Стехиометрический коэф. по H_2	СН	Фаза
ZrH_x 945 К	1	1,95	66,1 ат. %	ϵ
	2	1,65	62,3	δ
	3	1,49	59,8	$\beta + \delta$
	4	1,52	60,3	$\beta + \delta$
	5	1,33	57,1	$\beta + \delta$
ZrH_x 759 К	6	1,82	64,5	δ
$ZrCoH_x$ 610 К	1	2,88	1,44 н/м	β_2
	2	1,97	0,99	β_2
	3	1,71	0,85	$\alpha + \beta_2$
	4	1,32	0,66	α
	5	0,97	0,50	α

Таблица 2

Значения энергий активации выделения водорода из гидридов интерметаллидов

Гидрид	Интервал температур, К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Фаза	Примечание
$ZrH_{1,95}$	753–923	71 ± 12	ϵ	1 макс. $v_{\text{отн}}$ (рис. 1б)
	753–923	42 ± 12	δ	2 макс. $v_{\text{отн}}$ (рис. 1б)
$ZrCoH_{2,88}$	583–633	17 ± 4	β_2	1 макс. $v_{\text{отн}}$ (рис. 1а)
	583–633	42 ± 6	α и $\alpha + \beta_2$	2 макс. $v_{\text{отн}}$ (рис. 1а)
$ZrNiH_{2,88}$	583–673	42 ± 12	—	Фаз. диаграммы нет
$ZrCo_2H_{0,20}$	593–663	46 ± 6	—	" " "
$ZrFeH_{0,52}$	623–753	41 ± 7	—	" " "

Следует отметить, что значения $E_{\text{акт}}$, а следовательно, и коэффициентов диффузии водорода из различных фаз не всегда близки. Так, $E_{\text{акт}}$ выделения H_2 из ϵ - и δ -фаз системы Zr–H составляют соответственно 71 ± 12 и 42 ± 12 кДж/моль. Поэтому для определения энергии активации выделения (и диффузии) водорода необходимо выбирать температурный интервал и максимум $v_{\text{отн}}$ на кинетической кривой, соответствующий отдельно взятой фазе.

Для гидридов $ZrNiH_{2,88}$, $ZrCo_2H_{0,20}$ и $ZrFeH_{0,52}$ в пределах точности эксперимента наблюдался лишь один максимум на кривых зависимости скорости выделения водорода от времени. Этот результат позволяет предположить, что выделение водорода из названных гидридов протекает без изменения их фазового состава.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что даже незначительное выделение водорода из тройных гидридов приводит к существенному изменению их физико-химических свойств.

Отмечено, что происходящие фазовые переходы существенно влияют на скорость выделения водорода из гидридов. Дальнейшее изучение катализаторов на основе гидридов интерметаллидов позволит более детально выявить влияние выделяющегося водорода на их каталитические свойства.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило
22 V 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Лунич В.В. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 9, с. 1593.
2. Кричиш Г.С., Никитин Л.В., Лунич В.В., Чернавский П.А. — ФТТ, 1979, т. 21, с. 599.
3. Зырянов Г.Г., Мозугнов Б.М., Шварцман Л.А. — ДАН, 1973, т. 208, № 4, с. 888.
4. Еремина М.М., Новохацкий И.А., Мороз Т.Т. В сб.: Методы определения газов в металлах и сплавах. М., 1971, с. 58.
5. Грушина В.В., Родик А.И. — ЖФХ, 1963, т. 37, № 3, с. 559.
6. Beck R.L. — Trans. Amer. Soc. Met., 1962, vol. 55, p. 556.
7. Irvine S.J.C., Harris J.R. Hydrides for Energy Storage Proc. Int. Symp., Geilo, Norway, 1977, Oxford: Pergamon Press, 1978, p. 431.
8. Катинский В.М. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, 9, с. 1674.

УДК 541.127.543.5

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ

ZrCoH_{2,88} и NiCoH_{2,88}

Фидлер Р., Чулков Н. Г., Соловецкий Ю. И., Лукин В. В.,
Нефедов В. И.

Исследование каталитических и физико-химических свойств кобальт-содержащих катализаторов на основе гидридов интерметаллидов ZrCoH_{2,88} и NiCoH_{2,88} показало [1, 2], что изменения в поверхностном слое таких систем протекают существенно быстрее по сравнению с никельсодержащими катализаторами на основе тех же гидридообразующих компонентов (Zr и Ni). Однако сведения о влиянии окислительно-восстановительной термической обработки на поверхностный состав гидридов ZrCoH_{2,88} и NiCoH_{2,88} в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе изучено влияние условий обработки на состав поверхности таких катализаторов с использованием рентгеноэлектронной спектроскопии и ионного травления. Использовали линии Co3p, Zr3d и Ni4d_{5/2}, в соответствии с экспериментальной методикой, описанной в работе [3]. На приводимых ниже рисунках отношения I_{Co3p}/I_{Ni4d_{5/2}} = 0,24 и I_{Co3p}/I_{Zr3d} = 0,07 соответствуют атомарным отношениям Co:Zr = 1:1 и Co:Zr = 1:1.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что поверхность исходного образца интерметаллида ZrCoH_{2,88}, хранившегося в течение нескольких месяцев на воздухе, незначительно обогащена кобальтом. При травлении отношения I_{Co3p}/I_{Ni4d_{5/2}} сначала увеличивается, а затем снижается до объемного отношения. Прогревание образцов на воздухе при 250 и 350° в течение 30 мин приводит к значительному обогащению поверхностного слоя кобальтом: отношение I_{Co3p}/I_{Ni4d_{5/2}} достигает 2,5–2,7. В результате травления отношение уменьшается и уже через 5 мин составляет 0,6, а через 50–60 мин соответствует объемному отношению. Следует отметить динамичность поверхностных изменений в гидридах интерметаллидов под влиянием окислительно-восстановительной обработки. Так, из рис. 1 видно, что обработка окисленного образца гидрида NiCoH_{2,88} водородом в течение 30 мин сопровождается резким уменьшением содержания кобальта в поверхностном слое и отношение I_{Co3p}/I_{Ni4d_{5/2}} становится практически таким же, как в исходном образце гидрида.

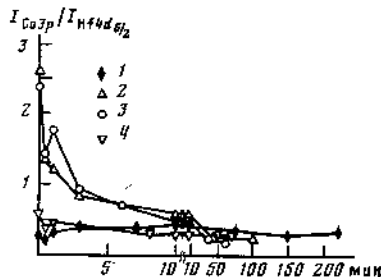


Рис. 1. Кривые ионного травления образцов гидрида интерметаллида NiCoH_{2,88} после прогрева в различных условиях: 1 — исходный, 2 — 30 мин на воздухе при 250°, 3 — 30 мин на воздухе при 350°, 4 — 30 мин на воздухе при 350° и 30 мин в водороде при 350°

На рис. 2 представлена кривая ионного травления интерметаллида $ZrCo$, прогретого на воздухе при 350° в течение 30 мин. В этом случае структура поверхностных слоев образца полностью аналогична той, которую наблюдали на системе $ZrNi$ после термической обработки в тех же условиях [3]. За слоем, обогащенным кобальтом, следует область, обогащенная (по сравнению с объемным составом) цирконием. Отметим лишь, что степень обогащения самого верхнего слоя интерметаллида металлом VIII группы на порядок больше у образцов $ZrCo$, чем у образцов $ZrNi$.

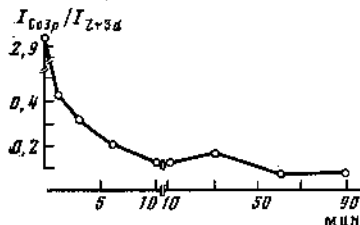


Рис. 2

Рис. 2. Кривая ионного травления интерметаллида $ZrCo$ после прогрева на воздухе при 350° в течение 30 мин

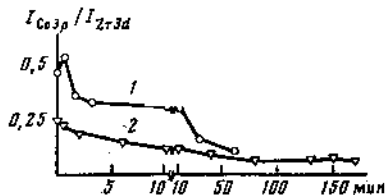


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ионного травления образцов гидрида интерметаллида $ZrCoH_{2,88}$ после прогрева в различных условиях: 1 — 30 мин на воздухе при 350° ; 2 — 30 мин на воздухе при 350° и 30 мин в водороде при 350°

На рис. 3 представлены кривые ионного травления гидридов интерметаллидов $ZrCoH_{2,88}$. Из рисунка видно, что верхний слой образца, прогретого на воздухе при 350° , обогащен кобальтом, а следующий за ним слой — цирконием. Последующее восстановление в водороде при 350° приводит к уменьшению количества кобальта на поверхности, т. е. система приближается к исходному состоянию. Таким образом, в результате окислительно-восстановительной обработки структура поверхности гидрида интерметаллида $ZrCoH_{2,88}$ претерпевает те же изменения, что и в случае $HfCoH_{2,88}$, а также $ZrNiH_{2,8}$ и $HfNiH_{2,8}$ [3].

Из рис. 3 и 4 видно, что увеличение продолжительности окисления образцов на воздухе от 30 мин до 4 ч практически не влияет на отношение интенсивностей линий ($I_{Co3p}/I_{Zr3d} \sim 0,5-0,7$).

Таким образом, полученные результаты показывают, что структура поверхностного слоя кобальтсодержащих гидридов зависит как от условий окислительно-восстановительной обработки, так и от состава образующего гидрид интерметаллида. Температура и продолжительность окислительной обработки влияют главным образом на толщину поверхностных пленок окислов. В образцах, прогретых при 350° в течение 4 ч, количество кислорода в поверхностном слое существенно больше, чем в образцах, прогретых 30 мин при 350° (рис. 5).

В работе [3] предложен механизм формирования поверхности образцов интерметаллидов и их гидридов на основе Zr и Ni в результате окислительно-восстановительной термической обработки. Полученные экспериментальные данные позволяют распространить выдвинутые предположения на системы $ZrCo$, $ZrCoH_{2,88}$ и $HfCoH_{2,88}$. Различия количественного характера обусловлены различием структуры интерметаллических соединений и соответствующих им гидридов, а также различием физико-химических свойств составляющих их компонентов.

Выводы. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что диффузионная подвижность кобальта существенно выше, чем никеля, и это приводит к тому, что степень обогащения кобальтом поверхности кобальт-

содержащих катализаторов значительно выше степени обогащения никелем поверхности никельсодержащих контактов. В гидриде $\text{NiCoH}_{2,88}$ изменения в поверхностном слое протекают менее глубоко по сравнению с гид-

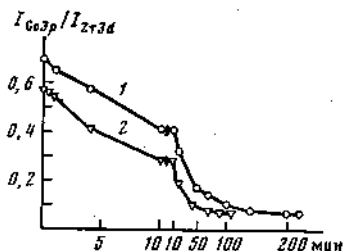


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ионного травления образцов гидрида интерметаллида $\text{ZrCoH}_{2,88}$ после прогрева в различных условиях: 1 — 4 ч на воздухе при 300° ; 2 — 4 ч на воздухе при 300° и 2 ч в водороде при 350°

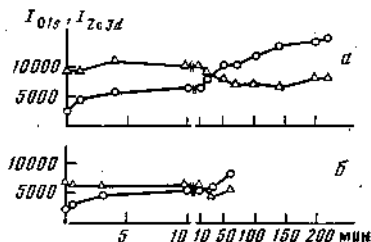


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость интенсивности линий $\text{O}1s$ (1) и $\text{Zr}3d$ (2) для образца $\text{ZrCoH}_{2,88}$, прогретого при 350° на воздухе 4 ч (а) и 30 мин (б)

ридом $\text{ZrCoH}_{2,88}$. Способность поверхностного слоя гидридов восстанавливать структуру, легко активирующую водород, имеет принципиальное значение для понимания механизма действия катализаторов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричиц Г. С., Никигин Л. В., Лукин В. В., Чернавский П. А. Физ. тв. тела, 1979, т. 21, с. 599.
2. Добросердова Н. Б., Доктева Е. С., Кузнецова Н. Н., Лукин В. В. Нефтехимия, 1983, т. 23, № 2, с. 172.
3. Фидлер Р., Чулков Н. Г., Кузнецова Н. Н., Лукин В. В., Неведов В. И. Поверхность, 1983, № 7.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 20.VII.1982

X-RAY ELECTRON STUDY OF THE SURFACE OF CATALYSTS BASED ON HYDRIDES $\text{ZrCoH}_{2,88}$ AND $\text{NiCoH}_{2,88}$

Fidler R., Chulkov N. G., Solovetsky Yu. I., Lunin V. V., Nefedov V. I.

X-ray photoelectron spectroscopy was used to study the influence of the conditions of Red-ox heat treatment upon the surface structure of $\text{ZrCoH}_{2,88}$ and $\text{NiCoH}_{2,88}$. The changes in relative intensities of $\text{Co}3p$, $\text{Zr}3d$ and $\text{Ni}4d_{5/2}$ lines were measured by the ionic etching. The surface of $\text{ZrCoH}_{2,88}$ and $\text{NiCoH}_{2,88}$ was determined to be enriched with Co after heating at 350° in air. The hydride initial structure was reduced after heat treatment of oxidized samples in hydrogen.

УДК 542.941.7 : 546.262.3-31

*Лукин В. В., Крюков О. В., Савельев М. М.,
Латидус А. Л.*

ГИДРИРОВАНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каталитические системы на основе интерметаллидов и их гидридов активны в превращениях углеводородов, азотсодержащих органических соединений, синтезе аммиака, метанировании оксидов углерода [1—5]. Способ приготовления катализаторов на основе интерметаллических соединений включает в себя предварительную окислительно-восстановительную обработку при 200—350° [6], которая сопровождается частичным [7] или полным [4] разложением этих соединений. При этом поверхность катализаторов обогащается активным компонентом (Ni, Co, Fe) и гидридообразующий элемент (Zr, Hf, РЗЭ) селективно окисляется. Формирование поверхности ферромагнитного слоя никеля в интерметаллиде ZrNi в отличие от гидрида ZrNiH_{2,8} протекает в более жестких условиях и с меньшей скоростью [8, 9]. В связи с этим представляло интерес сравнить действия катализаторов с одинаковым атомным соотношением металлов, но различающихся способом приготовления. В настоящей работе изучены в сопоставимых условиях катализаторы на основе интерметаллида ZrNi, гидрида ZrNiH_{2,8}, образца 32% Ni/ZrO₂, полученного совместным осаждением, в гидрировании монооксида углерода. Во всех образцах отношение Ni/Zr = 1, при таком соотношении интерметаллид ZrNi поглощает максимальное количество H₂ с образованием гидрида ZrNiH_{2,8-3,0} [6, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллид ZrNi приготовлен сплавлением соответствующих металлов с содержанием примесей не более 1·10⁻²% в дуговой печи в атмосфере He высокой чистоты. Структуру подтверждали рентгенофазовым анализом. Гидрид ZrNiH_{2,8} готовили по методике [6] или непосредственно в реакторе, выдерживая исходный интерметаллид 3 ч при 320° в токе H₂. Катализатор 32% Ni/ZrO₂ получали совместным осаждением

гидроксидов никеля и циркония из растворов их азотнокислых солей [11]. Использовали 0,1—0,3 г катализаторов, размер частиц 0,2—0,3 мм, в смеси с кварцевым порошком в весовом отношении 1 : 3. Перед проведением реакции интерметаллид ZrNi и гидрид ZrNiH_{2,8} обрабатывали 4 ч при 350° в токе воздуха, а затем 3 ч в атмосфере H₂ при той же температуре.

Смесь H₂/CO = 1,3 перед поступлением в реактор очищали, пропуская над активированным углем и ангидридом. Выходящую из реактора газовую смесь анализировали на хроматографе ЛХМ-СМД (5-я модель) с использованием катарометра и комбинированной насыщенной колонки длиной 9 м (2,5 м — 2% динилфталата на хромосорбе Р; 3,0 м — 3% диметилсульфолана на хромосорбе Р; 2,5 м — 5% вазелина на трепеле Зиневского карьера и 1,0 м — молекулярные сита 5 Å). Расчет хроматограмм проводили по методу абсолютной калибровки. Содержание H₂ в образцах катализаторов определяли методом вакуумной термоэкстракции, общую поверхность катализаторов — по низкотемпературной адсорбции N₂, активную поверхность Ni — по хемосорбции O₂ при ~20°, согласно [12]. Реакцию CO с H₂ проводили при 1 атм в интервале 200—500° в реакторе проточного типа. Каталитическую активность и кажущиеся энергии активации определяли при малых степенях конверсии (<12 об.%), чтобы свести к минимуму процессы массо- и теплопереноса.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Максимальная конверсия CO (96—98 об.%) на всех катализаторах наблюдалась при 380—400°. Основными продуктами реакции были CH₄, CO₂ и H₂O; углеводороды C₂—C₃ образовывались в незначительных количе-

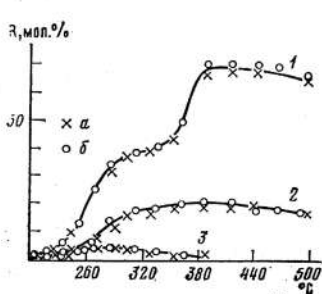


Рис. 1

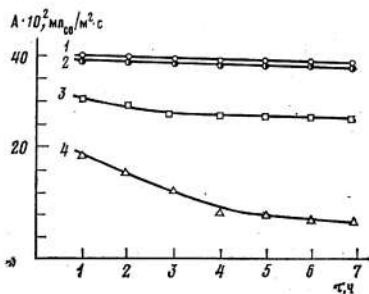


Рис. 2

Рис. 1. Распределение продуктов (R , мол. %) реакции гидрирования монооксида углерода при различных температурах в присутствии катализаторов на основе гидрида ZrNiH_{2,8}, полученного по методике [6] (а) и непосредственно в реакторе (б): 1 — CH₄; 2 — CO₂; 3 — углеводороды C₂—C₃. Объемная скорость газовой смеси (H₂/CO = 1,3) 48 000 ч⁻¹

Рис. 2. Зависимость величины удельной активности (A , мл_{CO}/м² · с) никельсодержащих катализаторов в реакции гидрирования монооксида углерода от длительности работы: 1 — катализатор на основе гидрида ZrNiH_{2,8}, полученного непосредственно в реакторе; 2 — катализатор на основе гидрида ZrNiH_{2,8}, полученного по методике [6]; 3 — катализатор 32% Ni/ZrO₂; 4 — катализатор на основе интерметаллида ZrNi. Температура реакции ~ 360°; объемная скорость газовой смеси (H₂/CO = 1,3) 48 000 ч⁻¹

ствах. Расчет материального баланса по углероду показал, что углеобразование не превышало 5—9%. Исследованные катализаторы проявили высокую активность в метанировании монооксида углерода (65—70 мол.% в расчете на пропущенную CO).

Из таблицы видно, что как гидрид ZrNiH_{2,8}, так и интерметаллид ZrNi до окислительно-восстановительной обработки практически не содержит Ni на поверхности. Поверхностный слой состоит в основном из ZrO₂. Термическая обработка воздухом и последующее восстановление H₂ интерметаллидов и их гидридов приводит к появлению на поверхности Ni, что подтверждается появлением ферромагнетизма и увеличением удельной по-

Гидрирование монооксида углерода на никельсодержащих катализаторах
Объемная скорость газовой смеси ($H_2/CO=1,3$) = 48 000 ч⁻¹

Катализатор	Площадь поверхности, м ² /г				Содержание водорода в образце * (фактор α)		Активность в отношении CO и метанирования при 360° 10 мл/м ³ ·с		Продукто-небаланс фактор А	СН ₄ в г, мДж/моль **
	катализатора по низко-температурной адсорбции азота		никеля по хемсорбции кислорода		1	2	CO	СН ₄		
	1	2	1	2	1	2				
32% Ni/ZrO ₂	100,0	100,0	9,62	9,62	—	—	2,8	2,4	25·10 ⁴	112,0
ZrNi	3,3	13,2	0	2,52	0	0,10	1,9	1,3	24·10 ⁴	73,6
ZrNiH ₂ по методике [6]	0,9	9,9	0	2,71	2,81	0,33	3,8	2,8	1,3·10 ²	114,5
ZrNiH ₂ , полученный в реакторе	0,9	9,8	0	2,70	2,76	0,30	3,5	2,4	1,3·10 ²	114,0

* 1 — До окислительно-восстановительной обработки, 2 — после окислительно-восстановительной обработки.

** ν_{CH_4} — константа энергии активации метанирования CO.

верхности Ni до 2,5—2,7 м²/г. Частичным изменением структуры данных систем объясняется и увеличение общей площади поверхности катализаторов.

Несколько меньшая поверхность никеля в случае интерметаллида ZrNi по сравнению с гидридом ZrNiH_{2,8}, полученным как по методике [6], так и непосредственно в реакторе, объясняется необходимостью более жестких условий формирования активной поверхности в случае интерметаллида [7, 8].

Следует отметить, что обогащение поверхности активным компонентом — никелем происходит и при обработке катализатора смесью H₂/CO = 1,3, однако в этом случае процесс протекает значительно медленнее (8—9 ч), чем при обработке воздухом.

Эксперименты по определению содержания H₂ показали, что после окислительно-восстановительной обработки катализаторы на основе гидридов содержат в три раза больше H₂, чем в случае интерметаллида.

На основании изучения каталитических и некоторых физико-химических свойств гидридов, полученных по методике [6] и непосредственно в реакторе (см. таблицу, рис. 1, 2), можно считать, что обе системы идентичны, причем на кривой выхода CH₄ для гидридов в отличие от контакта 32% Ni/ZrO₂ (рис. 3) и интерметаллида ZrNi (рис. 4) наблюдается дополнительный максимум (см. рис. 1) при 260—290°. Это соответствует области (260—280° [10]) наиболее интенсивного выделения водорода из гидрида ZrNiH_{2,8}. Другой максимум — общий для всех катализаторов, находится в интервале 390—450° и обусловлен термодинамическими характеристиками процесса.

Сравнение катализаторов на основе интерметаллида ZrNi, гидрида ZrNiH_{2,8} и образца 32% Ni/ZrO₂, полученного соосаждением, показало, что гидрид-

ный контакт характеризуется наибольшей удельной активностью и стабильностью (см. таблицу, рис. 2). Катализаторы на основе $ZrNiH_{2,8}$ и 32% Ni/ZrO_2 не снижают активности после 7 ч работы, в то время как активность $ZrNi$ уменьшается за это время на 50%. Этому факту можно дать следующее объяснение. Поверхность 32% Ni/ZrO_2 сильно развита (по сравнению с другими образцами), причем Ni -центры легко доступны для H_2 . Катализатор, таким образом, проявляет высокую активность и стабильность в гидрировании CO . В то же время на основании близких значений кажущихся энергий активации (см. таблицу) можно предположить, что принципиального различия в строении поверхностного слоя контакта 32% Ni/ZrO_2 и контакта на основе $ZrNiH_{2,8}$ нет. Отличие между ними состоит в том, что в системе на основе $ZrNiH_{2,8}$ существует гидридная фаза,

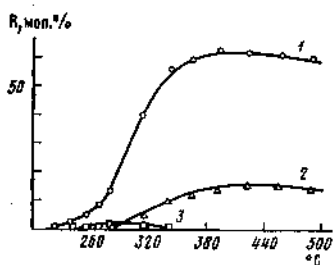


Рис. 3

Рис. 3. Распределение продуктов (R , мол. %) реакции гидрирования монооксида углерода при различных температурах (T , °C) в присутствии катализатора 32% Ni/ZrO_2 : 1 — CH_4 ; 2 — CO_2 ; 3 — углеводороды $C_2 - C_3$. Объемная скорость газовой смеси ($H_2/CO = 1,3$) 48 000 $ч^{-1}$

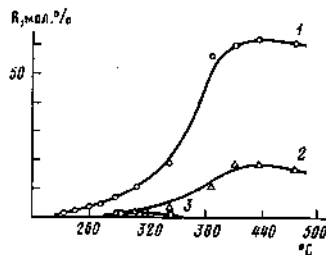


Рис. 4

Рис. 4. Распределение продуктов (R , мол. %) реакции гидрирования монооксида углерода при различных температурах (T , °C) в присутствии катализатора на основе интерметаллида $ZrNi$: 1 — CH_4 ; 2 — CO_2 ; 3 — углеводороды $C_2 - C_3$. Объемная скорость газовой смеси ($H_2/CO = 1,3$) 48 000 $ч^{-1}$

благодаря чему сохраняется способность к интенсивному гетерофазному обмену H_2 в ходе реакции и обеспечивается высокая стабильность действия катализатора. При окислительно-восстановительной обработке интерметаллида вследствие отсутствия водорода в исходном образце образуется более толстая пленка ZrO_2 , которая обуславливает отличие в строении поверхностного слоя. Образование такой пленки затрудняет диффузию водорода на Ni -центры и препятствует образованию гидридной фазы. В результате снижается активность и стабильность действия катализатора (см. таблицу, рис. 2).

Таким образом, высокая активность и стабильность действия катализаторов на основе гидридов делают более перспективным использование их в процессах метания CO по сравнению с интерметаллидами и обычными нанесенными катализаторами.

Варьируя состав гидридов интерметаллидов, можно приготовить ряд катализаторов, различающихся по селективности действия. Это в свою очередь открывает перспективы для синтеза различных классов органических соединений из оксидов углерода.

ВЫВОДЫ

1. Катализатор, приготовленный на основе гидрида $ZrNiH_{2,8}$ проявляет большую удельную активность в гидрировании монооксида углерода, чем интерметаллид $ZrNi$ и осажженный 32% Ni/ZrO_2 -катализатор, несмотря

на одинаковом во всех исследованных контактах отношении цирконий:
никель = 1 : 1.

2. Катализатор на основе гидрида $ZrNiH_{2,8}$ и контакт 32% Ni/ZrO₂ более стабильны в гидрировании монооксида углерода, чем интерметаллид.

3. Отличие в каталитическом поведении контактов на основе $ZrNiH_{2,8}$, 32% Ni/ZrO₂ и ZrNi обусловлено различием в строении их поверхностного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В. В., Дейцка В. И., Плато А. Ф. Нефтехимия, 1976, 16, 499.
2. Лукин В. В., Галафеев В. А., Плато А. Ф. Нефтехимия, 1980, 20, 881.
3. Takeshita T., Wallace W. F., Craig R. S. J. Catal., 1976, 44, 236.
4. Coon V. T., Takeshita T., Wallace W. F., Craig R. S. J. Phys. Chem., 1976, 80, 1878.
5. Лавидус А. Л., Брук И. А., Гильденберг Е. З., Лукин В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, 2452.
6. Лукин В. В., Дейцка В. И., Плато А. Ф. А. С. № 663426; Б. И. 1979, № 19.
7. Лукин В. В., Чернавский И. А., Рахмимов Б. Ю., Чулков Н. Г. Изв. АН СССР. Неорг. хим. м-лы, 1978, 24, 1703.
8. Лукин В. В., Чернавский И. А. Материалы IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу, Варна, 1979, т. 1, с. 409—414.
9. Nejedlov V. I., Lupin V. V., Shulkov N. G. Surf. Interface Anal., 1980, 2, 207.
10. Падурец Л. Н., Чертков А. А., Михеева В. И., Кост М. Е. Изв. АН СССР, Неорг. хим. м-лы, 1978, 14, 1624.
11. Локтева А. А., Эриванская Л. А., Лукин В. В. Кинетика и катализ, 1981, 22, 644.
12. Буланова Н. Б., Карнаузов А. П., Кефели Л. М., Ратнер И. Д., Чернавская О. Н. Кинетика и катализ, 1967, 8, 868.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.VIII.1982

УДК 546.262.3—31:542.941.7:541.128.34:541.44

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ГИДРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ Ni И Co,
В ГИДРИРОВАНИИ СО**

*Лукин В. В., Крюков О. В., Кожинский С. О.,
Брук И. А., Савельев М. М., Липидус А. Л.*

В последние годы синтеза на основе оксидов углерода и водорода привлекают все большее внимание. Это прежде всего обусловлено широкими возможностями практического использования каталитического гидрирования оксидов углерода, в частности синтеза метана из СО (или СО₂) и Н₂. В настоящей работе для осуществления реакции метанирования оксида углерода применен новый класс катализаторов, приготовленных путем термоокислительной сегрегации интерметаллических соединений и их гидридов [1, 2]. Ранее было показано, что эти контакты обладают высокой активностью и стабильностью в реакциях гидрирования, гидрогенолиза, гидродеалкилирования углеводородов, гидродеазотирования азотсодержащих органических соединений, при переработке нефтяных фракций, синтезе аммиака [3—5].

В таблице представлены результаты по гидрированию оксида углерода в проточной системе при атмосферном давлении в интервале температур 200—500°С в присутствии Ni- и Co-содержащих катализаторов. Отходящие газы анализировали методом ГЖХ [6]. Основными продуктами реакции являются метан, диоксид углерода и вода. В области температур 200—350°С наблюдалось образование незначительных количеств (1—2 об. %) углеводородов C₂—C₃ (парафинов и олефинов). Для кобальтовых катализаторов отмечено также образование кокса. При объемной скорости (W) газовой смеси H₂/СО, равной 48 000 ч⁻¹, максимальные степени конверсии достигаются для Ni- и Co-содержащих гидридных контактов в интервале температур 400—450 и 450—500°С соответственно. Исходные интерметаллиды и их гидриды проявляли в начальный момент незначительную активность, а ее максимальные значения наблюдались после 30—35 ч работы. Для получения высокоактивных каталитических систем данные соединения обрабатывали последовательно в токе воздуха и водорода при 360—370°С. При этом наблюдается частичное (на глубину примерно 600 Å) разрушение гидридной фазы вследствие окисления гидридообразующего компонента (Zr, Hf) и формирования в поверхностном слое ферромагнитной фазы каталитически активного металла VIII группы (Ni, Co). Существование фаз оксида циркония, никеля, гидроксида интерметаллида ZrNi после окислительно-восстановительной обработки ZrNiH_{2,3} подтверждено данными рентенофазового анализа, ферромагнитного резонанса, рентгеноэлектронной спектроскопии [7]. Следствием предварительной термоокислительной обработки является изменение состава и структуры поверхностного слоя катализаторов. Это сопровождается увеличением как общей поверхности контактов, так и площади поверхности металла [6, 7].

Исследование кинетики формирования ферромагнитной фазы никеля магнитооптическим методом на примере ZrNi и ZrNiH_{2,3} (рис. 1) показало, что скорость формирования поверхностного слоя никеля в случае гидроксида ZrNiH_{2,3} (кривые 3, 4) значительно выше, чем в интерметаллиде (кривые 1, 2), а толщина пленки нестехиометрического оксида циркония ZrO_{2-x},

Гидрирование оксида углерода в присутствии Ni-, Co-содержащих катализаторов.

Объемная скорость газовой смеси H₂/CO 48 000 ч⁻¹

Катализатор	H ₂ /CO, об.	t по низкотемпературной ас. N ₂ , м/г	V по оксиду Ni, м ³ /л	t начала реакции, мин	t реакции, мин	Конверсия CO, об. %	Состав газовой смеси, выходящей из реактора, об. %				Активность в отношении CO при 60°С, мл СН ₄ /м ³ С	E _a (СН ₄) найм., кДж/моль
							CO	CO ₂	CH ₄	H ₂		
[ZnNiH ₂ ,s]acc	4,3	9,9	2,7	215	350	81,0	10,9	12,3	29,5	47,3	2,20·10 ⁻¹	115
					400	97,0	2,8	17,4	59,2	70,6		
					450	97,2	2,6	16,9	61,3	19,2		
32% Ni/ZrO ₂	4,3	100,0	9,5	205	500	93,5	5,4	15,9	57,1	21,5	1,55·10 ⁻¹	112
					350	80,1	14,2	9,1	41,2	35,5		
					400	91,0	7,0	11,2	50,5	31,3		
[ZrCoH ₂ ,s]acc	1,7	4,4	1,9	300	450	93,1	5,5	12,1	54,0	28,4	1,75·10 ⁻¹	120
					500	90,0	7,5	13,0	44,4	36,1		
					400	51,0	9,1	8,5	21,7	60,7		
32% Co/ZrO ₂	1,7	98,0	19,2	250	450	86,7	20,8	7,6	7,4	64,2	0,20·10 ⁻¹	118
					500	85,9	9,3	16,7	30,9	43,9		
					400	56,9	8,5	18,1	23,1	49,5		
[NiCo-H ₂ ,s]acc	1,7	3,3	-	360	400	12,1	35,1	1,0	2,5	61,4	-	88
					450	57,9	22,7	8,3	16,8	52,3		
					500	68,5	17,4	10,9	23,8	47,9		
[Mg ₂ NiH ₂ ,s]acc	1,5	12,9	-	275	400	59,5	27,2	18,7	21,2	59,1	-	64
					450	90,4	8,0	26,9	43,0	22,1		
					500	89,0	8,9	25,5	41,5	24,1		

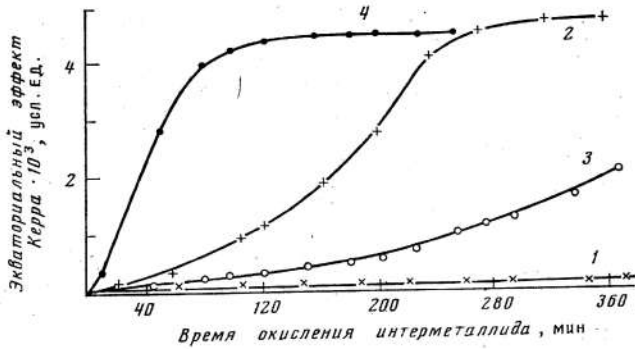


Рис. 1. Кинетика формирования поверхностного ферромагнитного слоя никеля для интерметаллида $ZrNi$ и гидроида $ZrNiH_{2,8}$
 $\lambda\omega = 1,14$ эВ; 1, 2 — $ZrNi$; 3, 4 — $ZrNiH_{2,8}$
 1, 3 — экспозиция при $100^\circ C$; 2, 4 — экспозиция при $200^\circ C$

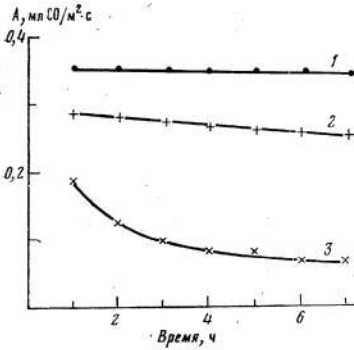


Рис. 2

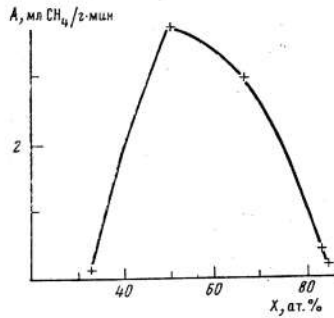


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость активности (A , мл $CO/m^2 \cdot c$) никельсодержащих катализаторов в конверсии оксида углерода от длительности работы
 $t_{оп} 360^\circ C$; W газовой смеси 48000 ч^{-1} ; $H_2/CO=1,3$; $p 0,1 \text{ МПа}$; 1 — $[ZrNiH_{2,8}]_{кат}$; 2 — $32\% \text{ Ni}/ZrO_2$; 3 — $[ZrNi]_{кат}$

Рис. 3. Активность катализаторов (A , мл $CH_4/2 \cdot \text{мин}$) на основе системы $Zr-Co$ в метанировании оксида углерода в зависимости от содержания кобальта в интерметаллиде (X , ат. %). $t_{оп} 385^\circ C$; V газовой смеси 39 мл/мин ; $H_2/CO=1,7 \text{ об.}$; $p 0,1 \text{ МПа}$

в случае гидроида меньше, по-видимому, вследствие ее частичного восстановления водородом, выделяющимся из гидридной фазы при термоокислительной обработке. Отличие в структуре поверхностного слоя должно сказываться на каталитическом поведении этих систем. Действительно, как видно из рис. 2, катализаторы на основе гидридов интерметаллидов превосходят по активности катализаторы на основе интерметаллида $ZrNi$ и контакт $32\% \text{ Ni}/ZrO_2$, приготовленный соосаждением. Во всех образцах атомное соотношение металлов Ni/Zr одинаково и составляет 1 : 1.

Найденное значение кажущейся энергии активации для катализатора $[ZrNi]_{кат}$ (74 кДж/моль) существенно отличалось от значения для контакта $[ZrNiH_{2,8}]_{кат}$ (115 кДж/моль). Изучение $H-D$ -обмена показало, что

формирующаяся в поверхностном слое при предварительной термоокислительной сегрегации интерметаллических гидридов оксидная пленка не препятствует гетерофазному обмену водорода, содержащегося в кристаллической решетке, и водорода газовой фазы [8]. В результате поверхностный слой катализатора непрерывно обрабатывается потоком активированного водорода, образующегося как при диссоциативной абсорбции, так и при выделении водорода из гидридной подсистемы.

В случае образования более плотной оксидной пленки ZrO_{2-x} способность к гетерофазному обмену водорода, вероятно, уменьшается. В результате катализатор $[ZrNi]_{акт}$ обладает вдвое меньшей активностью, которая быстро падает в ходе реакции.

С другой стороны, близкие значения кажущихся энергий активации для $[ZrNiH_{2,8}]_{акт}$ и 32% Ni/ ZrO_2 , $[ZrCoH_{2,8}]_{акт}$ и 32% Co/ ZrO_2 (таблица) позволяют предполагать наличие сходства в строении поверхностного слоя контактов на основе интерметаллических гидридов и нанесенных катализаторов с одинаковым атомным содержанием компонентов. В то же время существование гидридной подсистемы и способность контактов на основе гидридов интерметаллидов к интенсивному гетерофазному обмену водорода, по-видимому, обуславливает большую активность последних в гидрировании CO по сравнению с нанесенными катализаторами.

Нами установлена связь между способностью интерметаллических систем к поглощению водорода и их каталитическими свойствами. На рис. 3 представлены результаты по гидрированию оксида углерода в присутствии катализаторов на основе системы Zr-Co с различным содержанием кобальта в интерметаллиде. (Образец состава $ZrCo_2$ не образует интерметаллического соединения.) Исходные интерметаллиды предварительно выдерживали в атмосфере водорода в течение 2 ч при 320°С непосредственно в реакторе с последующим охлаждением до комнатной температуры, после чего подвергали термоокислительной активации. Наиболее активным оказался образец, содержащий 50 ат. % кобальта, способный поглощать водород с образованием гидрида $ZrCoH_{2,6-1,0}$. Несколько меньшей активностью обладал контакт на основе $ZrCo_2$, также образующий гидрид, но с меньшим содержанием водорода $ZrCo_2H_{0,2}$. Системы Zr_2Co , $ZrCo_3$, $Zr_2Co_{1,1}$ не образуют интерметаллических гидридов в процессе окислительно-восстановительной термообработки, проявили слабую активность в гидрировании CO. В присутствии контакта на основе Zr_2Co главным образом протекала реакция Будуара, приводившая к интенсивному зауглероживанию катализатора. Такое поведение объясняется, по-видимому, низким содержанием кобальта в поверхностном слое катализатора.

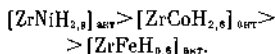
Основными продуктами реакции для других катализаторов являются метан, диоксид углерода, вода. Расчет материального баланса по углероду показал, что в присутствии контакта на основе $ZrCo$ коксообразование при 480°С не превышало 10% и составляло 20–24% для других систем при этой же температуре.

Как отмечалось выше, существование гидридной подсистемы во многом определяет активность и стабильность действия катализаторов на основе гидридов интерметаллидов. На рис. 4 представлены результаты по гидрированию оксида углерода в присутствии катализатора $[Mg_2NiH_{3,0}]_{акт}$. Наиболее активный катализатор получается при окислении гидрида в течение 0,5 ч. Увеличение времени окисления приводит к снижению активности и уменьшению содержания водорода в образце вследствие более глубокого окисления гидридообразующего компонента (Mg) и разрушения гидридной подсистемы. В катализе наблюдается быстрая дезактивация контакта $[Mg_2NiH_{3,0}]_{акт}$, очевидно, в результате взаимодействия магния с продуктами реакции CO_2 и H_2O .

Как было отмечено выше, исходные Ni-, Co-содержащие гидриды обладали незначительной активностью, которая увеличивалась по мере протекания реакции или после предварительной окислительно-восстановитель-

ной обработки. С другой стороны, катализаторы на основе гидридов Mg-Ni, Ti-Mo-Ni, Ce-Mg-Ni оказывались неактивными в гидрировании CO.

Сопоставление этих результатов с данными по магнитным свойствам образцов позволяет считать, что каталитически активными в гидрировании CO являются формирующиеся в поверхностном слое кристаллиты Ni или Co. Согласно нашим данным, а также сведениям, имеющимся в литературе [9], размер кристаллитов составляет 100-400 Å. По активности в гидрировании CO гидридные контакты можно расположить в следующем порядке:

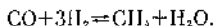


Варируя состав гидридов интерметаллидов путем введения добавок селективно сегрегирующего компонента, например, меди, можно регулировать гидрирующую функцию катализатора, а следовательно, изменить селективность процесса. Действительно, катализатор $[\text{Mg}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{H}_{1,8}]_{\text{акт}}$ оказался практически неактивным в гидрировании CO по сравнению с $[\text{Mg}_2\text{NiH}_{2,6}]_{\text{акт}}$. В отличие от катализатора $[\text{ZrNiH}_{2,8}]_{\text{акт}}$ в присутствии контакта $[\text{ZrNi}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{H}_{1,8}]_{\text{акт}}$ наблюдалось образование углеводородов C₂-C₄ (7-10 мол.%) при 250°С ($W=1000 \text{ ч}^{-1}$).

Природа гидридообразующего компонента также оказывает существенное влияние на каталитические свойства системы. Например, замена Zr на Hf приводила к повышению температуры начала реакции, возрастанию на 50-60°С температуры, при которой наблюдается максимальная конверсия CO, а также к снижению значения кажущейся энергии активации (таблица).

Нами были предприняты попытки изменить селективность процесса путем изменения давления в системе и состава синтез-газа. Так, при увеличении отношения H₂/CO от 2 до 3 в присутствии $[\text{HfNiH}_{2,2}]_{\text{акт}}$ и $[\text{HfCoH}_{2,2}]_{\text{акт}}$ наблюдалось снижение содержания диоксида углерода в среднем на 12-15 мол. % ($W=1000 \text{ ч}^{-1}$).

Гидрирование смеси H₂+CO (2:1) под давлением 1,4 МПа в присутствии контакта $[\text{ZrCoH}_{2,6}]_{\text{акт}}$ приводило к уменьшению содержания CO₂ в продуктах реакции от 20,5 до 6,7 мол. % и увеличению содержания CH₄ от 47,8 до 58,9 мол. % при температуре 350°С. Это обусловлено, вероятно, смещением вправо равновесия реакции



В то же время качественный состав продуктов реакции оставался неизменным.

Катализаторы на основе гидридов интерметаллидов проявили высокую стабильность в гидрировании CO. Например, контакт $[\text{ZrNiH}_{2,8}]_{\text{акт}}$ практически не снижал активности в течение 100 ч при 350°С (H₂/CO=2; $W=1000 \text{ ч}^{-1}$). Гидридные контакты оказались стабильными также и в области более высоких температур, в которой традиционные нанесенные катализаторы быстро теряют активность вследствие спекания [10]. Вы-

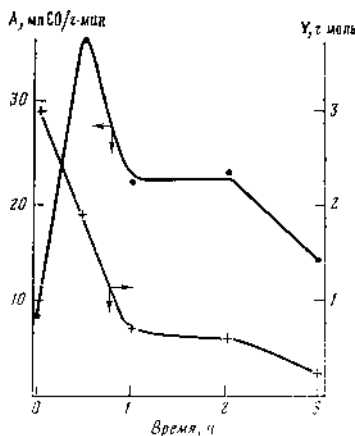


Рис. 4. Зависимость содержания водорода (Y, г-моль) и активности катализатора (A, мл СО/г-мин) от времени термоокислительной обработки воздухом при 370°С гидрида Mg₂NiH_{2,6}. t₀ 390°С; V' газовой смеси 30 мл/мин H₂/CO=1,5 об.; p 0,1 МПа

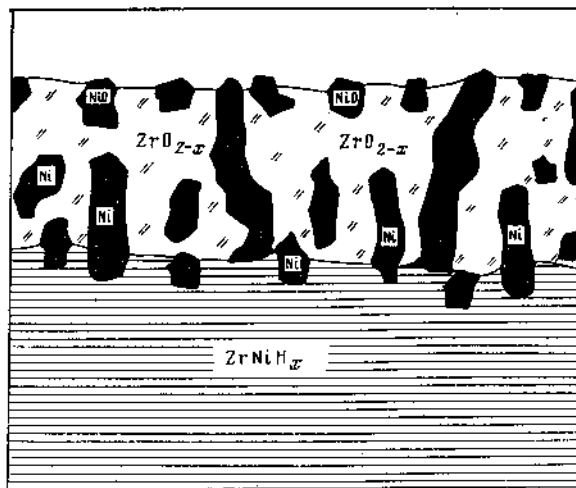


Рис. 5. Структура катализатора $[ZrNiH_x]_{cat}$

сокая стабильность действия катализаторов на основе гидридов интерметаллидов обусловлена, по-видимому, тем, что для данных систем металллические свойства более характерны, чем для нанесенных контактов. В результате гидридные контакты обладают большей теплопроводностью, а следовательно, и устойчивостью к спеканию.

Таким образом, на основании результатов, представленных в настоящей работе, можно предположить, что катализаторы на основе гидридов интерметаллидов представляют собой гидридную фазу, поверхностный слой которой состоит из нестехиометрического оксида гидридообразующего компонента (Zr, Ni и т. д.) с вкрапленными в него кристаллитами каталитически активного компонента (Ni, Co), причем никель (кобальт), выходящий на поверхность, находится в окисленном состоянии [11]. Если не принимать во внимание гидридную подсистему, то такой катализатор (рис. 5) внешне напоминает обычный нанесенный контакт. Однако свойства системы, образующейся в результате предварительной термоокислительной сегрегации гидридов интерметаллидов, принципиально отличаются от свойств традиционных нанесенных катализаторов. Способность интерметаллических соединений диссоциативно абсорбировать водород и содержать его в объеме в виде монокатомных частиц [12] предполагает существование высокой концентрации активированного водорода на поверхности. Все эти факторы, а также наличие интенсивного гетерофазного обмена водорода и металлоподобные свойства образующихся каталитических систем обуславливают их высокую каталитическую активность и стабильность в реакциях с участием водорода, в частности при гидрировании CO. Низкая скорость H—D обмена или отсутствие последнего вследствие разрушения гидридной подсистемы в результате образования шпигелей или оксидных пленок, непроницаемых для водорода, спекания кристаллитов каталитически активного металла или других причин, возникающих как при термоокислительной активации, так и в ходе реакции, приводят к снижению активности и стабильности действия катализаторов на основе интерметаллидов и их гидридов.

ВЫВОДЫ

1. Катализаторы на основе гидридов интерметаллидов $ZrNiH_{2.8}$, $ZrCoH_{2.4}$, превосходит по активности в реакции метанирования оксида углеорода катализаторы 32% Ni/ZrO_2 , 32% Co/ZrO_2 , полученные соосаждением.
2. Каталитически активным компонентом гидридов интерметаллидов являются кристаллиты переходного металла, формирующиеся в поверхностном слое в результате сегрегации, протекающей под воздействием предварительной термоокислительной обработки контактов.
3. Показана принципиальная возможность регулирования селективности действия катализаторов на основе интерметаллических гидридов путем введения селективно сегрегирующего компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В. В., Дейчека В. И., Платэ А. Ф. Способ получения катализаторов для гидро-дегидрогенизации углеводородов. А. с. СССР 663 426.— Откр. изобр., пром. обр. и тов. знаки, 1979, № 19.
2. Itamura H., Wallace W. E. Methanation activity of catalysts formed by treating intermetallic compounds.— J. Phys. Chem., 1979, v. 83, № 15, p. 2009.
3. Лукин В. В. Перспективы применения гидридов переходных металлов в катализе.— Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1978, т. 14, № 9, с. 1593.
4. Лукин В. В., Галафеев В. А., Спиридонова А. Б., Платэ А. Ф. Каталитические превращения соединений ряда пирридина на гидридах интерметаллидов переходных металлов на основе циркония и гафния.— Нефтехимия, 1980, т. 20, № 6, с. 881.
5. Wallace W. E. Rare earth and actinide intermetallics as hydrogenation catalysts.— In: Hydrides for Energy Storage/Eds Andressen A. F., Maeland A. I. N. Y.: Pergamon Press, Elmsford, 1978, p. 33.
6. Ланидус А. Л., Брук И. А., Гильденберге Е. З., Лукин В. В. Каталитическая активность гидридов интерметаллидов в гидрировании окиси углеорода.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 11, с. 2452.
7. Лукин В. В., Нефёдов В. И., Жумадилов Э. К., Рахамимов Б. Ю., Чернавский П. А. Влияние поверхностной сегрегации на каталитическую активность системы $Zr-Ni$ — Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 114.
8. Лукин В. В., Бондарев Ю. М., Падурец Л. Н., Кондратьев С. И., Чертков А. А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе никеля в превращениях гексена-1.— Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 2, с. 383.
9. Itamura H., Wallace W. E. Ethylene hydrogenation over catalysts formed by oxidation of intermetallic compounds.— J. Phys. Chem., 1980, v. 84, № 24, p. 3145.
10. Everson R. C., Mulay C. N., Mahajan O. P., Walker P. J. Magnetic and catalytic properties of sintered nickel catalysts for the methanation reaction.— J. Chem. Technol. and Biotechnol., 1979, v. 29, № 1, p. 1.
11. Лукин В. В., Чернавский П. А., Чулков Н. Г. Механизм формирования активной поверхности гидридов сплавов переходных металлов в каталитических реакциях.— 2-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. М.: МГУ, 1978, т. 1, с. 240.
12. Somenkov V. A. Structure of hydrides.— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 724.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
20.VI.1983

В.В. ЛУНИН, Н.Г. ЧУЛКОВ, Ю.П. СТЕПАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОГО Н-D-ОБМЕНА
В СИСТЕМЕ ZrNi-H*(Представлено академиком В.Н. Спицыным 3 IV 1984)*

Исследование каталитических свойств бинарных гидридов переходных металлов IV-V групп, а также гидридов интерметаллических соединений переходных металлов IV и VIII групп Периодической системы Д.И. Менделеева показало, что необходимым условием стабильной работы гидридных контактов является их способность к интенсивному гетерофазному обмену водорода в условиях каталитической реакции [1]. Было установлено, что водород кристаллической решетки гидроида принимает непосредственное участие в каталитических реакциях [2]. Каталитически активная поверхность гидридов интерметаллидов ZrNi, Zr₂Ni, ZrCo формируется в условиях термической окислительно-восстановительной обработки [3, 4]. Существенно, что после окислительной обработки указанные интерметаллиды способны активно сорбировать водород, образуя гидриды ZrNiH_{2,7}, ZrCoH_{2,9} [5]. Однако сведения о кинетике гетерофазного обмена в интерметаллических гидридах в литературе весьма ограничены [6, 7]. В настоящей работе впервые исследованы кинетика гетерофазного Н-D-обмена в гидриде интерметаллида ZrNiH_x (1,05 ≤ x ≤ 2,9) и влияние окислительно-восстановительной обработки на кинетику Н-D-обмена.

Кинетику изотопного Н-D-обмена в гидриде интерметаллида ZrNiH_x исследовали в металлической проточно-циркуляционной системе (ПЦС) с калиброванным объемом в интервале температур 298–623 К (x = 2,9, 2,65 и 1,05 при 298–431, 523 и 623 К соответственно). В тех же условиях исследован Н-D-обмен в гидриде ZrNiH_x, прошедшем предварительно обработку на воздухе при 623 К в течение 30 мин, а затем в течение 30 мин в водороде при 623 К. Навеска гидридов (фракция 0,13–0,26 мм) составляла 2,0 г. Все эксперименты проводились на одном и том же образце, из которого перед каждым опытом удаляли водород при 623–673 К в вакууме, а затем насыщали при заданной температуре протием, полученным разложением гидрида интерметаллида LaNi₅.

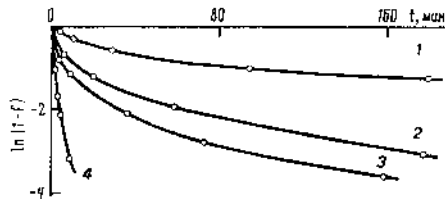
Количество водорода в твердой фазе гидроида определяли манометрически по поглощению из калиброванного объема ПЦС. Содержание водорода в гидриде ZrNiH_x составляло 1,96 · 10⁻² моль при 298–431 К, 1,79 · 10⁻² моль при 523 К и 0,71 · 10⁻² моль при 623 К. Затем в предварительно откачанный объем ПЦС напускали определенное количество дейтерия, полученного разложением дейтерида интерметаллида LaNi₅. Оно составляло 3,57 · 10⁻² моль для опытов в интервале 298–523 К и 5,36 · 10⁻² моль – при 623 К.

В процессе проведения изотопного Н-D-обмена отбирали пробы газовой фазы, которые анализировали на масс-спектрометре ИПДО-2. По измеренным концентрациям молекул H₂, HD и D₂ рассчитывали изотопные концентрации против C_H и дейтерия C_D = 1 – C_H в газовой фазе. Известно [8], что реакции изотопного обмена обычно имеют первый порядок по изотопным разновидностям при условии, что обмениваемые атомы эквивалентны. В соответствии с этим для обработки полученных результатов нами использовано уравнение:

$$(1) \quad I_0 = - \frac{1}{ts} \frac{M_1 M_2}{\alpha M_1 + M_2} \ln(1 - F),$$

где I₀ – постоянная скорости обмена; t – продолжительность контакта фаз, мин;

Рис. 1. Зависимость $\ln(1-F)$ от времени для исходного $ZrNiH_2$: 1 - 293, 2 - 338, 3 - 373, 4 - 431 К



M_1 и M_2 — количество водорода в газовой фазе и в гидриде, моль; α — равновесный коэффициент разделения изотопов между газовой фазой и гидридом $ZrNiH_x$; s — площадь контакта фаз, m^2 ; F — степень обмена, определяемая по формуле

$$F = \frac{C_H^t - C_H^0}{C_H^\infty - C_H^0},$$

где C_H^0 , C_H^∞ и C_H^t — соответственно начальная, равновесная и текущая концентрации противя в газовой фазе, ат.%. Погрешность определения t_0 не превышала 10%.

Результаты представлены на рис. 1–3. Из рис. 1 видно, что H–D-обмен в гидриде $ZrNiH_{2,9}$ протекает уже при комнатной температуре. Время полуобмена, соответствующее величине $F = 0,5$, составляет при 298 К 52,5 мин. Повышение температуры до 333–373 К уменьшает это время до нескольких минут. Следует заметить, что зависимость $\ln(1-F)$ от времени имеет явно выраженный нелинейный характер, который наиболее отчетливо проявляется при 298–373 К. Такая нелинейность не связана, по-видимому, с диффузией водорода к границе раздела газ–твердое тело, поскольку использование ПЭС позволяет, по крайней мере при низких температурах, исключить влияние диффузии на кинетику изотопного обмена.

Одной из возможных причин наблюдаемой нелинейности может быть неэквивалентность обмениваемых атомов водорода в кристаллической решетке гидрида. В [9] методом дифференциального термического анализа установлено, что выделение водорода из гидрида $ZrNiH_3$ протекает в две стадии (интенсивное выделение водорода наблюдается в интервале 533–553 К и при температурах выше 673 К), что согласуется с образованием в системе $ZrNiH_3$ двух гидридных фаз — $ZrNiH_3$ и $ZrNiH$. Согласно [10], в кристаллической решетке гидрида $ZrNiH_3$ атомы водорода занимают различные положения. Атомы водорода одного сорта центрируют основания тригональных призм: их координационный многогранник — тригональная бипирамида $[H^{(1)}Zr_3Ni_2]$. Атомы водорода другого сорта занимают искаженные тетраэдры $[H^{(2)}Zr_3Ni]$. Атомы водорода первого и второго типов находятся в соотношении 1:2.

Можно предположить, что неравноценность обмениваемых атомов водорода приводит к тому, что зависимости в координатах уравнения (1) (рис. 1) не линейны, по крайней мере, при низких температурах. Однако выяснение механизма изотопного обмена и природы стадий, определяющих процесс, требует дальнейших исследований.

С повышением температур до области, соответствующей протеканию каталитических реакций (473–673 К), скорость H–D-обмена увеличивается настолько, что затрудняет кинетические исследования. На рис. 2 представлены зависимости C_H от t на входе в реактор и на выходе из реактора при 523 и 623 К. Как уже отмечалось выше, опыты проводились в условиях термодинамического равновесия водорода газовой фазы и гидридной фазы, т.е. процесс изотопного обмена не осложнялся вы-

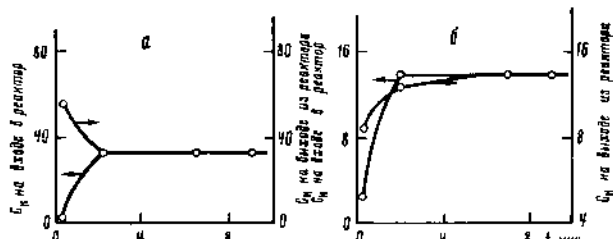


Рис. 2. Зависимость концентрации протия в газовой фазе от времени для исходного $ZrNiH_x$ при 523 (а) и 623 К (б)

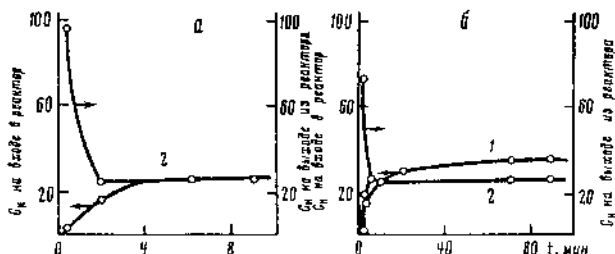


Рис. 3. Зависимость концентрации протия в газовой фазе от времени для $ZrNiH_x$ исходного (1б) и после окислительно-восстановительной обработки (2а, б). а - $T = 523$ К б - $T = 373$ К

делением водорода из кристаллической решетки гидрида. Из рис. 2 видно, что процесс обмена в этих условиях завершается через 2 мин после начала опыта. При этом C_H на входе в реактор ниже, чем на выходе, например при температуре 523 К в момент времени $t = 20$ с после начала опыта. Это свидетельствует о том, что скорость обмена очень высока в исследуемом температурном интервале. В момент времени $t = 2$ мин константа скорости изотопного обмена I_0 равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/м² · мин при 523 К и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м² · мин при 623 К. Это мы связываем с тем, что при 623 К, когда содержание водорода в гидриде $ZrNiH_x$ невелико ($x = 1,05$), он занимает только пустоты первого типа [10]. Т.е. повышение температуры от 523 до 623 К приводит к увеличению термостабильности гидрида и, следовательно, к снижению скорости изотопного обмена.

На рис. 3 представлены зависимости C_H от времени t для образца гидрида $ZrNiH_x$ после окислительно-восстановительной обработки при 623 К. Величина x равна 2,3 и 1,85 при 373 и 523 К соответственно. Рассмотрим качественно полученные результаты.

Сравнение величин C_H на входе в реактор и на выходе из него свидетельствует о том, что изотопный обмен протекает очень быстро. При $T = 523$ К и $t = 20$ с на входе в реактор $C_H = 0$ (чистый дейтерий), а на выходе C_H близка к 100% (чистый протий). При 373 К концентрация C_H на выходе из реактора более чем в два раза превышает равновесную.

Сравнивая результаты, представленные на рис. 3, можно легко убедиться, что и при 373 К в гидриде $ZrNiH_x$ изотопный обмен после окислительно-восстановительной обработки протекает существенно быстрее, чем в исходном $ZrNiH_{2,9}$. Так,

изотопное равновесие в исходном $ZrNiH_{2,9}$ устанавливается за 70 мин, а в обработанном — за 6 мин.

Для объяснения этих результатов используем данные по исследованию гидридов интерметаллидов методом рентгеноэлектронной спектроскопии [4].

Поверхность исходного гидрида $ZrNiH_x$ представляет собой тонкую ($\sim 100 \text{ \AA}$) пленку нестехиометрического оксида циркония — ZrO_{2-x} , которая препятствует поглощению или выделению водорода из гидрида. В процессе окислительно-восстановительной обработки происходит изменение состава и структуры поверхностных слоев $ZrNiH_x$. В результате поверхность обогащается никелем и поверхностный слой представляет собой кристаллиты фазы металлического никеля в матрице нестехиометрического оксида ZrO_{2-x} . При этом в объеме сохраняется кристаллическая решетка гидрида. Наблюдаемая в настоящей работе высокая адсорбционная емкость образца, прошедшего окислительно-восстановительную обработку, по водороду, а также интенсивный гетерофазный H-D-обмен подтверждают, что структурные изменения происходят на поверхности и не затрагивают объемной фазы. В результате деструкции верхних слоев гидрида $ZrNiH_x$ нарушается целостность оксидной пленки на поверхности, в ней появляются поры, микротрещины, что проявляется в увеличении удельной поверхности образца и, следовательно, площади контакта газовой и твердой фаз и в увеличении удельной поверхности никеля на поверхности гидрида. Все это приводит к увеличению проницаемости поверхностной пленки оксидов для водорода, который претерпевает диссоциативную хемосорбцию на кристаллитах никеля, и к увеличению скорости изотопного обмена в гидриде $ZrNiH_x$ после проведения окислительно-восстановительной обработки.

Таким образом, в интервале интенсивного выделения водорода из кристаллической решетки гидрида $ZrNiH_x$ ($T > 470 \text{ K}$) он проявляет высокую способность к гетерофазному H-D-обмену. В этом температурном диапазоне гидрид интерметаллида по своему действию аналогичен мембранным катализаторам: в процессе проведения каталитических опытов в токе водорода (превращения углеводородов, гидрирование оксидов углерода и др.) водород газовой фазы постоянно и с высокой скоростью активируется объемной фазой кристаллической решетки. В результате на поверхности гидридного контакта поддерживается высокая концентрация активированного водорода, который принимает участие в каталитической реакции, что проявляется в высокой каталитической активности гидридов интерметаллидов. Наличие на поверхности гидридов значительной концентрации активного водорода существенно снижает скорость процессов закоксовывания катализатора. Этим объясняется высокая стабильность работы гидридов интерметаллидов, способных в условиях каталитических опытов вести интенсивный гетерофазный обмен водорода.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинградский физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе

Получено
10 IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В.В. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1978, т. 14, с. 1593–1597.
2. Лукин В.В., Чернавский П.А., Чулков Н.Г. П. Всес. конф. по механизму каталитических реакций. Тез. докл. М., 1978, т. 1, с. 210–214.
3. Лукин В.В., Чернавский П.А., Рахамимова Б.В., Чулков Н.Г. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1978, т. 14, № 9, с. 1703–1705.
4. Фидлер Р., Чулков Н.Г., Кузнецов Н.Н. и др. — Поверхность, 1982, № 7, с. 111–115.
5. Lunin V.V., Chernavsky P.A. In: Proc. IV Intern. sympr. on heterogeneous catalysis. Varna, 1979, part 1, p. 409–414.
6. Soga K., Imatake H., Ikeda S. — Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1977, № 9, p. 1304–1310.
7. Андреев Б.М., Перевазнецов А.Н., Шатилов В.В. — ЖФХ, 1981, т. 55, № 8, с. 1993–1997.
8. Одаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979. 232 с.
9. Падурец Л.Н., Чертков А.А., Михеева В.И. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1979, т. 14, № 9, с. 1624–1628.
10. Яргысь В.А., Бурнашова В.В., Семеновко К.Н. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 4, с. 529–562.

937

УДК 541.128 + 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В.В. ЛУНИН, С.В. КОЛЕСНИКОВА, Н.Н. КУЗНЕЦОВА,
Н.Б. ДОБРОСЕРДОВА, В.Б. ГОЛУБЕВ

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ *n*-БЕНЗОХИНОНА**

(Представлено академиком Н.М. Эмануэлем 17 IV 1984)

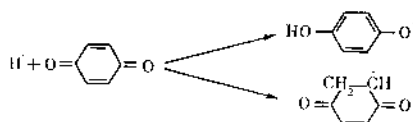
Образование свободных радикалов постулируется во многих гетерогенно-каталитических процессах. В частности, при каталитическом гидрировании, если активной формой водорода в этих процессах является атомарный водород, в качестве промежуточных продуктов должны образовываться свободные радикалы гидрируемых соединений. Однако прямое наблюдение этих радикалов методом ЭПР в большинстве случаев оказывается невозможным, так как времена жизни образующихся радикалов в условиях каталитического эксперимента малы и стационарные концентрации их оказываются настолько низкими, что недоступны наблюдению с помощью радиоспектрометров.

В последние годы для обнаружения короткоживущих радикалов в гомогенных системах используется метод спиновой ловушки [1, 2]. О применении этого метода для исследования гетерогенных каталитических реакций нам неизвестно.

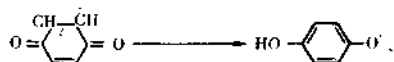
1188

В настоящей работе методом спиновой ловушки исследован механизм каталитического гидрирования *p*-бензохинона.

Предполагается [3], что *p*-бензохинон, адсорбируясь на катализаторе, принимает электрон и переходит в анион-радикал семихинона; поверхность восстанавливает свой заряд за счет адсорбции и диссоциации водорода. Конечным продуктом этих реакций является гидрохинон. Таким образом, по этой схеме семихинон (или гидрохинон) образуется в результате присоединения иона водорода к анион-радикалу семихинона (или аниону гидрохинона), а не в результате прямого присоединения атома водорода по С=О-связи хинона. Известно, что хиноны являются бифункциональными соединениями, присоединяющими радикалы и по С=О, и по С-С-связям [4]. Соотношение скоростей этих процессов зависит как от природы радикала, так и от природы хинона [5]. Если процесс гидрирования хинона рассматривать как радикальное присоединение атомарного водорода, возникающего при адсорбции молекулярного водорода на катализаторе, то можно ожидать, что и в этом случае присоединение атомарного водорода может происходить по С=О- и С-С-связям с возникновением соответственно О-радикалов (семихинона) и С-радикалов хинона.



Было показано [4], что присоединение радикалов по С-С-связям в конечном счете приводит к образованию замещенных гидрохинонов. Этот результат позволяет предположить, что в нашем случае алкильный С-радикал хинона способен изомеризоваться в более стабильный О-радикал (семихинон)



если в системе нет активных веществ, способных к быстрой реакции с этими С-радикалами. Таким образом, обнаружение семихинона в исследуемой реакции может служить указанием на тот или иной механизм процесса, так как семихинон в качестве промежуточного продукта образуется во всех случаях; наоборот, идентификация С-радикала свидетельствовала бы о том, что хотя бы частично процесс каталитического гидрирования протекает аналогично гомогенным реакциям радикального присоединения атомарного водорода.

С-Радикал хинона может быть обнаружен с помощью метода спиновой ловушки.

В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитропропан (МНП). Навески МНП массой 0,0087 г и *p*-бензохинона 0,016 г растворяли в диоксане (1 мл). Для снятия спектров ЭПР был сконструирован специальный прибор (рис. 1). В левое колено загружали катализатор (0,25 г никеля Ренея или 0,05 г черни платины) и 1 мл раствора бензохинона, после чего колено запаивали. В шарик помещали 1 мл раствора МНП. Образец вакуумировали до 10^{-3} тор и запаивали. Источником водорода служил гидрид интерметаллида LaCeNiH_6 . Все операции, во избежание фотоллиза МНП, проводили при слабом зеленом освещении (светофильтр ЗС-2).

После кратковременного контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора при комнатной температуре раствор переливали в ампулу для снятия спектров ЭПР. После нескольких секунд контакта реакционной смеси с катализа-

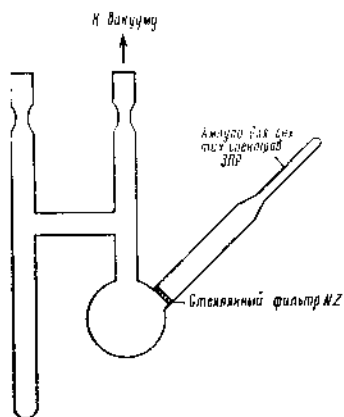
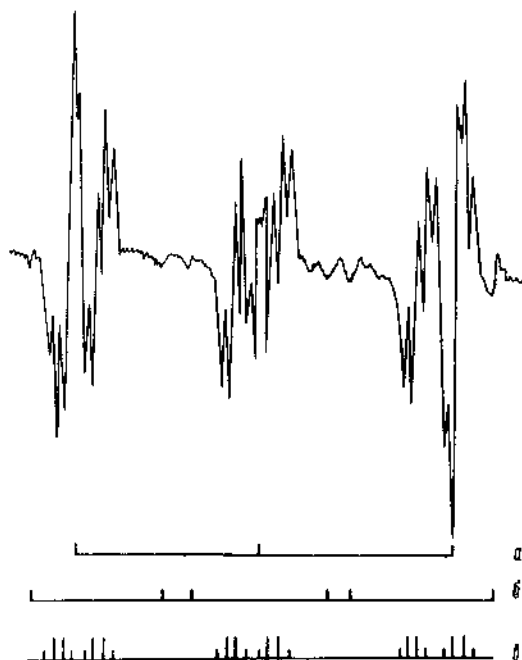


Рис. 1. Схема прибора для гидрирования *p*-бензохинона в присутствии ловушки

Рис. 2. Спектр ЭПР системы МНЦ (0,15 моль/л) - хинон (0,15 моль/л) - диоксан после контакта с поверхностью никеля Ренея (0,25 г). *а* - спектр дитрет-бутилнитроксида (здесь и на рис. 3 и 4); *б, в* - спектры ЭПР аддуктов МНЦ с радикалами растворителя (*б*) и радикалами хинона (*в*)



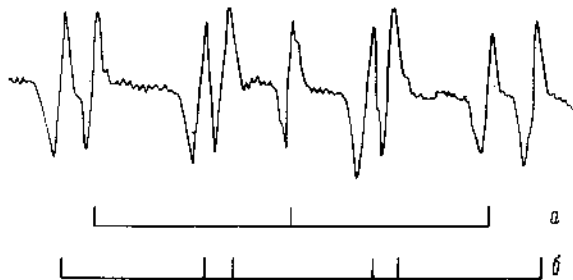
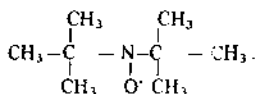


Рис. 3. Спектр ЭПР аддукта МНП (0,15 моль/л) с радикалами растворителя после контакта с поверхностью никеля Реня. б – спектр ЭПР аддуктов МНП с радикалами растворителя

тором в ней регистрируется спектр, показанный на рис. 2. Он представляет собой наложение трех спектров.

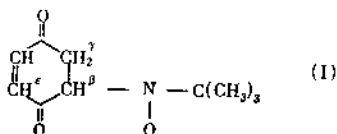
1. Триплет с $a_N = 15,5$ Э, принадлежащий дитрет.-бутилнитроксилу:



Этот радикал образуется в ходе синтеза МНП и в незначительных количествах всегда присутствует в растворе.

2. Триплет дублетов с $a_N = 12,1$ Э и $a_H = 13,2$ Э (или $a_N = 13,0$ Э и $a_H = 11,3$ Э). Этот спектр наблюдается одновременно со спектром дитрет.-бутилнитроксила при контакте раствора МНП в диоксане с никелем Реня и принадлежит аддуктам МНП с неидентифицированным радикалом растворителя (рис. 3).

3. Триплет дублетов с $a_N = 14,3$ Э и $a_H = 3,1$ Э. Каждая из компонент дублета расщеплена на кватер 1:3:3:1 с $a_H = 0,5$ Э. Этот спектр наблюдается только в том случае, если в растворе, контактирующем с поверхностью никеля, имеется хинон. Полученный спектр естественно приписать аддукту I МНП с С-радикалом хинона:



Триплетное расщепление на ядре азота $a_N = 14,3$ Э характерно для аддуктов МНП с радикалами с неспаренным электроном на атоме углерода (для аддуктов с О-радикалами значение a_N существенно выше – до 24 Э) [1]. Дублетное расщепление $a_H^{\beta} = 3,1$ Э связано с наличием одного β -водородного атома. Кватер 1:3:3:1 с $a_H = 0,5$ Э возникает благодаря приблизительно одинаковому взаимодействию неспаренного электрона с двумя γ - и одним ϵ -протоном.

Эта интерпретация может быть подтверждена сравнением полученного спектра со спектром аддукта II МНП с С-радикалом хинона, возникающим при присоединении трет.-бутильного радикала по С=C-связи хинона (рис. 4). Этот спектр возник-

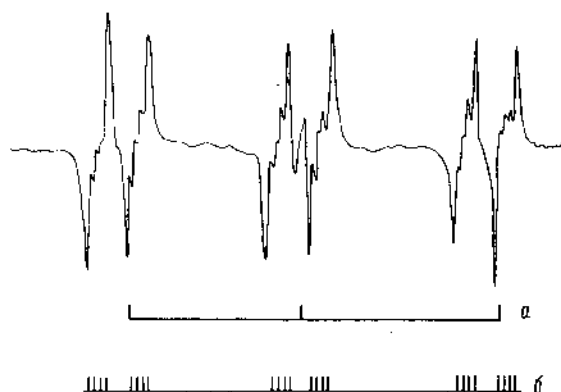
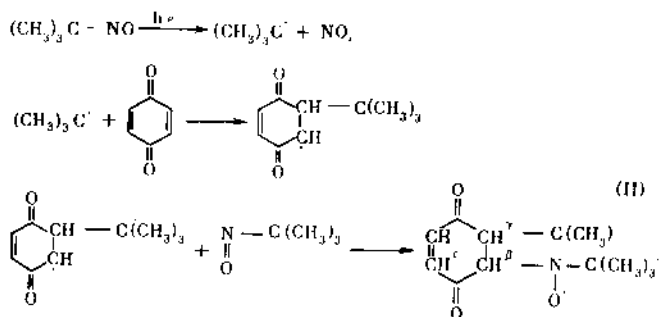


Рис. 4. Спектр ЭПР аддуктов МНП с трет.-бутильными радикалами и радикалами бензохинона в диоксане ($[l\text{-бензохинон}] = 0,15$ моль/л, $[\text{МНП}] = 0,15$ моль/л). б - спектр ЭПР аддуктов МНП с радикалами бензохинона

кает при фотолизе красным светом раствора МНП и хинона в диоксане [5]:



Параметры спектра ЭПР аддукта II ($a_N = 14,3$ Э, $a_H^\beta = 3,3$ Э) хорошо совпадают с параметрами спектра аддукта I, возникающего при контакте раствора хинона с поверхностью катализаторов гидрирования. Совпадение параметров спектров свидетельствует о том, что структуры аддуктов в обоих случаях очень близки. Различие в тонких деталях их спектров ЭПР определяется числом атомов водорода в кольце. В спектре аддукта II, кроме расщепления β -протона, наблюдается расщепление от одного γ -протона ($a_H^\gamma = 1$ Э) и одного ϵ -протона ($a_H^\epsilon = 0,5$ Э). Такой характер расщепления приводит к появлению четырех эквидистантных компонент с соотношением интенсивностей 1:1:1:1. Наблюдаемое отклонение от указанного соотношения интенсивностей связано с невольным разрешением этих компонент.

Совпадение в общем характере приведенных спектров и различие в тонких деталях, связанное с наличием "лишнего" - водородного атома в структуре аддукта I, делает предложенную интерпретацию практически однозначной.

Таким образом, полученный результат показывает, что один из путей гидрирования хинона в гидрохинон на никеле Ренея и платиновой черни состоит в прямом присоединении атома водорода по двойной связи $C=C$ хинона.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о перспективности применения метода спиновой ловушки для исследования механизма радикальных гетерогенно-каталитических реакций.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
20 IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Г. – Усп. хим., 1979, т. 48, с. 1361–1386.
2. Фрейдлина Р.Х., Кондрор И.И., Гасанов Р.Г. – Там же, 1978, т. 47, № 3, с. 508–535.
3. Попова Н.М., Соколовский Д.В. – ЖФХ, 1959, т. 33, № 1, с. 2573–2575.
4. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 252 с.
5. Мун Г.А. Применение метода спиновой ловушки в изучении кинетики и механизма элементарных процессов радикальной полимеризации. Канд. дис. М.: МГУ, 1984.

УДК 542.92 : 541.127 : 541.44

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
ГИДРИДА $ZrNiH_{2,8}$**

ЧЕРНАВСКИЙ П. А., ЛУНИН В. В.

Исследована кинетика выделения водорода при термическом разложении гидрида $ZrNiH_{2,8}$. Кинетическая кривая имеет два максимума скорости. Высказано предположение, что наличие второго максимума связано с явлением критического торможения, сопровождающим фазовый переход. Определены кажущиеся энергии активации процесса выделения водорода в атмосфере аргона и в смеси аргон — этилен. Обнаружено увеличение кажущейся энергии активации в смеси аргон — этилен. На основании проведенных измерений энергии активации предполагается, что лимитирующей стадией в процессе выделения водорода является либо молизация атомарного водорода на поверхности, либо его латеральная диффузия. В области концентраций водорода в гидриде, соответствующей фазовому переходу, лимитирующей стадией является диффузия водорода в гидриде.

Как было показано ранее [1], катализаторы на основе гидрида $ZrNiH_{2,8}$ обладают высокой активностью и стабильностью в гидрогенизации различных органических соединений. Однако механизм действия таких контактов и в особенности роль гидридного водорода в катализе все еще остаются не ясными. В этой связи представляет значительный интерес вопрос о лимитирующей стадии процесса десорбции водорода из гидрида. Нами было высказано предположение о том, что лимитирующей стадией в процессе десорбции водорода из $ZrNiH_{2,8}$ является стадия молизации атомарного водорода на поверхности [2].

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию кинетики десорбции водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику разложения гидрида исследовали в проточном микрореакторе по методике [3]. В качестве газа-носителя использовали аргон и смесь аргон-водород, содержащую 15 объем.-% этилена. Количество водорода в гидриде определяли волюмометрически: в заданный момент времени в реактор прекращали подачу газа-носителя, а к реактору подсоединяли бюретку. Затем поднимали температуру в реакторе до 500° и по показаниям бюретки с учетом температуры и давления газа в системе находили относительное количество выделившегося водорода. Температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Абсолютное количество водорода в исходном гидриде определяли методом вакуумной термоекстракции. Кинетику выделения водорода исследовали в интервале температур 180—250°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости скорости выделения водорода из гидрида $ZrNiH_{2,8}$ от времени при температуре 200 и 210° в токе аргона. Как видно из рис. 1, наблюдаются два максимума скорости. Поскольку термическое разложение гидрида является тонохимическим процессом, то наличие первого максимума на кинетических кривых, скорее всего, связано с разогревом образца до температуры опыта. Состав гидрида в точках экстремума на кинетической кривой не зависит от температуры, значения n составляют 2,67, 2,15 и 1,8 для первого максимума, минимума и второго максимума соответственно (n — атомное отношение $H/ZrNi$). Присутствие в газовой фазе какого-либо адсорбата, в общем случае тормозящего выделение водорода из гидрида, также не влияет на состав гидрида в указанных точках.

Наличие второго максимума на кинетических кривых, по всей вероятности, обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в гидриде в процессе выделения водорода [4]. Действительно, из изотермы давление — состав [5] (рис. 2) следует, что при 200°, когда $n=2,4-2,3$, происходит фазовый переход из β -фазы, соответствующей гидриду, в $\alpha+\beta$ -фазу, соответствующую области сосуществования гидрида и α -раствора. При таком переходе металлическая подрешетка сохраняет свою структуру и, вероятно, играет пассивную роль [6]. Фазовая диаграмма по виду напоминает фазовую диаграмму, характерную для перехода газ — жидкость. Движущей силой фазовых переходов служит дальнедействующее притяжение между протонами. По-видимому, это связано с упругим взаимодействием: межузельный атом водорода деформирует исходную кристаллическую решетку и создает дальнедействующее поле деформации [7].

С другой стороны, при наличии градиента химического потенциала эффективный коэффициент диффузии отличается от истинного на величину термодинамического фактора, согласно соотношению

$$D^* = D \frac{\partial \ln a}{\partial \ln n}, \quad (1)$$

где D^* — химический коэффициент диффузии, a — активность. При равновесии

$$\frac{d \ln a}{dn} = \frac{1}{2} \frac{d \ln P_{H_2}}{dn}, \quad (2)$$

где значение производной в правой части уравнения (2) можно определить из наклона $P-n$ -изотерм. Таким образом, в точках излома $P-n$ -изотерм или, другими словами, при фазовых переходах будет наблюдаться уменьшение коэффициента диффузии, как это следует из уравнений (1) и (2). Это явление, известное как «критическое замедление», наблюдается при фазовых переходах не только в гидридах [8]. Мы предполагаем, что уменьшение скорости выделения водорода, соответствующее

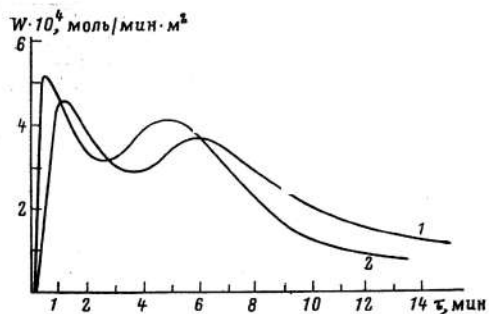


Рис. 1. Зависимость скорости выделения водорода из $ZrNiH_{2,8}$ от времени при 200° (1) и 210° (2) в атмосфере Ar

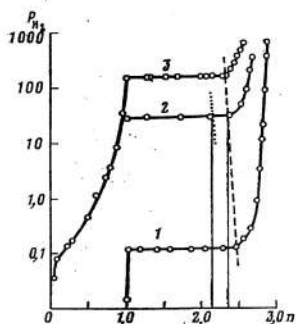


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы состав — давление для системы $Zr-Ni-H$ [5]: 1 — 100°, 2 — 200°, 3 — 250°

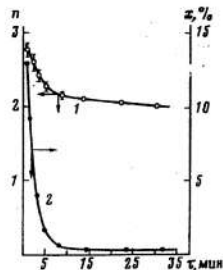


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость от времени содержания водорода в гидриде (1) и степени гидрирования этилена (2) в смеси аргон — этилен при 200°

щее минимуму на кинетических кривых (рис. 1), обусловлено именно этим явлением.

На рис. 2 пунктиром изображена кривая сосуществования α - и β -фаз, построенная нами по $P-n$ -изотермам для системы $Zr-Ni-H$ [5]. Из рис. 2 видно, что точка пересечения изотермы 200° с кривой сосуществования соответствует составу $n=2,35$ и если допустить, что спинодаль (точечная линия на рис. 2) лежит под кривой сосуществования, то концентрация водорода в минимуме на кинетической кривой отвечает пересечению спинодали с изотермой, т. е. $n=2,15$.

Таким образом, при некотором содержании водорода, которое соответствует спинодальному распаду, лимитирующей стадией в процессе дегидрирования водорода может быть диффузия последнего в гидриде.

Из зависимости коэффициента диффузии от содержания водорода следует, что диффузия не обязательно должна быть лимитирующей стадией во всем диапазоне изменения n , т. е. не исключено, что при некоторых концентрациях водорода диффузия будет достаточно быстрым процессом. Для проверки этого предположения мы изучили кинетику разложения $Zr-Ni-H$ в присутствии хорошо адсорбирующихся на поверхности гидрида веществ — этилена, этана и кислорода. Оказалось, что во всех случаях наличие адсорбата приводит к уменьшению скорости

выделения водорода [2], однако качественно зависимость скорости выделения водорода от времени остается прежней.

Скорость разложения гидрида в присутствии этилена практически не зависит от концентрации последнего. В первые минуты выделения водорода из гидрида при 200° наблюдается гидрирование этилена до этана, однако через 5—6 мин степень превращения падает до 0,2% и затем остается постоянной вплоть до полного прекращения выделения водорода из гидрида. На рис. 3 приведены зависимости степени превращения этилена в этан (кривая 2) и содержания водорода в гидриде (кривая 1) от времени. Из рис. 3 видно, что с уменьшением скорости выделения водорода падает и степень превращения этилена, однако в условиях эксперимента скорость выделения водорода в максимумах на три порядка превышала скорость гидрирования этилена. Таким образом, торможение выделения водорода этиленом, вероятно, связано с блокировкой адсорбированным этиленом части центров, на которых происходит молизиация выделяющегося водорода. Следовательно, торможение десорбции водорода из гидрида этиленом само по себе не может служить аргументом в пользу той или иной лимитирующей стадии процесса разложения гидрида. С другой стороны, если медленной стадией десорбции водорода является диффузия в кристаллической решетке гидрида, то кажущаяся энергия активации такого процесса не должна зависеть от природы адсорбата.

Оказалось, что этилен не только тормозит выделение водорода из гидрида, но и увеличивает кажущуюся энергию активации десорбции. Ниже приведены кажущиеся энергии активации десорбции водорода из гидрида, найденные из аррениусовских зависимостей скоростей выделения водорода в атмосфере чистого аргона и при добавлении этилена в первом (E_I) и втором (E_{II}) максимумах (E в кДж/моль):

	E_I	E_{II}
Ar	52±5	48±7
Ar+15% C ₂ H ₄	83±3	76±5

В пределах ошибки эксперимента энергии активации E_I и E_{II} совпадают, однако они существенно различаются для случаев десорбции в присутствии этилена и в чистом аргоне.

По-видимому, в диапазоне температур от 180 до 250° медленной стадией в процессе разложения гидрида Zr—Ni—H является либо латеральная диффузия атомарного водорода к центрам, на которых происходит молизиация водорода, либо сама реакция молизиации. Вероятно, этилен или препятствует диффузии атомарного водорода по поверхности, или блокирует центры молизиации водорода.

Из полученных в настоящей работе результатов следует, что механизм каталитической реакции на гидридах интерметаллидов может зависеть от стехиометрии гидрида по водороду и в области концентраций, приводящих к синнодальному распаду, может претерпевать изменение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В. В. Журн. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 9, с. 1593.
2. Лукин В. В., Соловецкий Ю. И., Чернавский П. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 6, с. 1417.
3. Лукин В. В., Соловецкий Ю. И., Чернавский П. А., Рябенко П. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 1, с. 128.
4. Соловецкий Ю. И., Чернавский П. А., Лукин В. В. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 7, с. 1634.
5. Izbowitz G. G., Hayes H. F., Gibb T. R. P. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, N 1, p. 76.
6. Alefeld G. Phys. status solidi, 1969, v. 32, p. 67.
7. Buck H., Alefeld G. Phys. status solidi, 1972, v. 49, p. 317.
8. Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973, с. 227.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет

Поступила в редакцию
13.X.1983

ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

*Рябченко П. В., Чернявский П. А., Цейтлин И. Л.,
Друин В. В.*

Изложены экспериментальные данные, полученные при гидрировании механических смесей углеродсодержащих материалов (активированного угля, саж, графита) с катализаторами на основе гидридов интерметаллидов ($ZrNiH_{2,4}$, $ZrCoH_{2,4}$). Показано, что окислительно-восстановительная обработка смеси приводит к значительному повышению скорости процесса. Наибольшей активностью обладает система $Zr-Ni-H$ при гидрогенизации графита. Установлено, что единственным продуктом реакции является метан, причем скорость его образования зависит от соотношения количества и размеров частиц катализатора и графита.

В связи с поиском эффективных способов переработки горючих ископаемых исследование каталитической гидрогенизации углеродсодержащих материалов (УСМ) представляет значительный интерес.

В методическом отношении такие исследования можно проводить по двум основным направлениям. Это изучение нанесенных систем, когда катализатор химически наносится на УСМ [4-7], и исследование механических смесей катализатора и УСМ [8]. Второй путь представляется более перспективным, поскольку позволяет выделить катализатор от непрореагировавшего сырья. Известна только одна работа, в которой изучалась гидрогенизация активированного угля в механических смесях с Ni/SiO_2 и Rh/SiO_2 при $550^\circ C$ [8].

По всей вероятности, одной из промежуточных стадий процесса гидрогенизации УСМ в механических смесях с катализаторами — переходными металлами является спилловер водорода. Это обстоятельство придает исследованию гидрогенизации УСМ помимо чисто практического еще и фундаментальный интерес. В настоящей работе исследовано гидрирование различных УСМ в механических смесях с катализаторами на основе гидридов интерметаллидов.

Гидрогенизацию проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, анализ продуктов осуществлялся хроматографически. Исходные газы очищали с помощью стандартных блоков ПГ. Гидриды $ZrNiH_{2,4}$, $ZrCoH_{2,4}$ были приготовлены путем гидрирования соответствующих интерметаллидов по методике [9].

В табл. 1 приведены некоторые характеристики использованных в работе углеродсодержащих материалов и катализаторов.

Измерение удельной поверхности проводили объемным методом по низкотемпературной адсорбции криптона [10]. Перед измерением образцы откачивали до $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па и затем экспонировали в вакууме при $T=550^\circ C$ в течение 1 ч.

Во всех опытах исходную смесь катализатора и УСМ подвергали стандартной обработке, включающей следующую последовательность операций: экспозиция в токе водорода (40 мл/мин) при комнатной температуре в течение 40 мин и затем повышение температуры до $550^\circ C$ и экспозиция в токе водорода или гелия при этой температуре до прекращения выделения водорода из гидрида, т. е. до установления равновесного состава гидрида по водороду (40 мин).

Окислительную обработку проводили кислородом, разбавленным гелием ($P_{H_2} : P_{O_2} = 3 : 1$), скорость потока смеси составляла 20 мл/мин.

Во всех опытах размеры частиц катализатора и УСМ подбирали равными. Использовали две фракции: от 0,06 до 0,08 мм и меньше 0,06 мм. Отношение массы катализатора к массе УСМ, в дальнейшем обозначаемое через μ , изменяли от 0,2 до 5.

Варьирование скорости потока водорода на входе в реактор для различных μ показало, что при $V < 80$ мл/мин наблюдается внешнедиффузионное торможение, поэтому все эксперименты проводили при $V = 80$ мл/мин.

Таблица 1

Физико-химические характеристики углеродсодержащих материалов и катализаторов

Вещество	Плотность, d , г/см ³	S^* уд	S^* уд
		до реакции	после реакции
м ² /г			
ZrNiH _{2,3}	6,45	0,2	6,7
ZrCoH _{2,3}	6,47	0,2	6,7
Графит (замельченные спектрографические электроды)	1,58	5,3	—
а) с катализатором	—	—	5,0
б) без катализатора	—	—	5,9
Сажа ацетиленовая	1,80–1,90	86	—
Сажа печная	1,80–1,90	18	—
Березовый активированный уголь (БАУ)	1,3–1,4	1100	—

* Относительная ошибка в определении величины удельной поверхности не превышала 5%.

Температуру регулировали с точностью $\pm 1^\circ$. В экспериментах по изучению зависимости скорости гидрирования от температуры скорость нагрева составляла 2°/мин.

Скорость реакции определяли по количеству образовавшегося метана в единицу времени.

Исследование гидрирования исходных УСМ в отсутствие катализатора в интервале температур 350–800°С показало, что наибольшая скорость некаталитического гидрирования не превышает 0,1% от наименьшей скорости гидрирования в присутствии катализатора. Поэтому в дальнейшем не учитывали некаталитическое гидрирование. Во всех случаях в качестве продукта гидрирования наблюдался только метан, за исключением незначительного количества этана и этилена, которые образуются в начальный момент реакции (5–7 мин).

Как выяснилось, исходные гидриды интерметаллидов практически не обладают каталитической активностью в реакции гидрирования УСМ. Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 1.

На рис. 2 приведено сопоставление результатов гидрогенизации березового активированного угля (БАУ) в смеси с исходным ZrNiH_{2,3} с результатами, полученными в тех же условиях в работе [8] для смесей Ni/SiO₂ и Rh/SiO₂ с активированным углем ($S_{уд} = 1360$ м²/г).

Представленные кривые свидетельствуют о приблизительно сходной активности этих катализаторов. Некоторые различия связаны как с выбором активированного угля, так и с тем, что получасовая экспозиция реакционной смеси в токе He при 550°С приводит к выделению водорода из кристаллической решетки гидрида, и далее этот водород гидрирует часть наиболее активных групп на поверхности угля с образованием метана.

Таким образом, во всех описанных выше случаях с течением времени происходит уменьшение скорости образования метана. Повышение температуры вплоть до 800°С для показанных на рис. 1 и рис. 2 систем практически не влияет на скорость гидрогенизации.

Исследованные порошки Ni и ZrH₂ не проявили каталитической активности в гидрировании. Их присутствие не влияет на выход метана, и поэтому кинетические кривые соответствуют полученным для исходных УСМ.

Расчет показывает, что представленные на рис. 1 и рис. 2 степени превращения могут быть получены при участии в реакции только поверхностных кислородсодержащих групп. Действительно, материал с наибольшей поверхностью (в данном случае БАУ) дает и наибольшую степень превращения в метан, как это показано на рис. 2.

Для получения более высоких степеней превращения исследованных материалов были исследованы различные варианты предварительной обра-

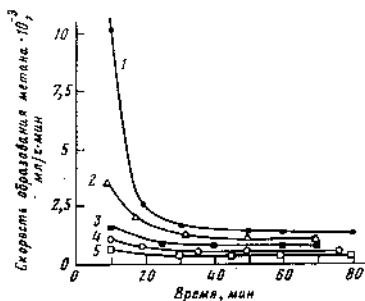


Рис. 1

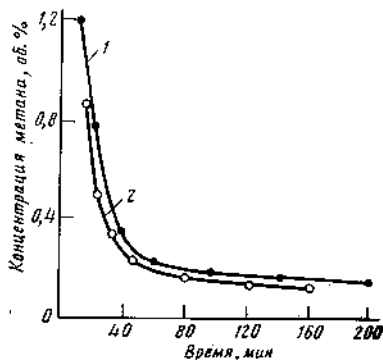


Рис. 2

Рис. 1. Образование метана при гидрогенизации механических смесей: 1 — сажи и ZrNiH_{2,8}; 2 — сажи и ZrCoH_{2,8}; 3 — графита и ZrNiH_{2,8}; 4 — исходной сажи; 5 — исходного графита (при $\mu=0,5$ и $T=550^\circ\text{C}$)

Рис. 2. Изменение количества метана в выходящих газах с течением времени при потоке водорода 10 мл/мин и $T=550^\circ\text{C}$: 1 — ZrNiH_{2,8} и БАУ; 2 — Ni/SiO₂ и активированный уголь [8], ($m_{\text{кат}}=m_{\text{УСМ}}=1\text{ г}$)

ботки реагентов в атмосфере He и H₂, окисление кислородом, разбавленным гелием, как это было описано выше. Оказалось, что подобная предварительная обработка реагентов не приводит к заметному изменению степени превращения. Наибольшее воздействие на скорость гидрогенизации, как и предполагалось, оказывает окисление.

На рис. 3 показано поведение различных гидридов и УСМ в гидрогенизации после экспонирования в токе водорода при 550°С в течение 40 мин и последующего окисления. Затем окислительную смесь заменяли на водород и осуществляли гидрогенизацию. Наибольшая скорость реакции отмечена для системы графит — Zr — Ni — H. Поэтому в дальнейшем основное внимание уделено изучению гидрогенизации различных смесей графита и ZrNiH_{2,8}.

Таким образом, при использовании описанной выше предобработки удалось достигнуть скорости образования метана в 100–150 раз более высокой, чем при использовании исходных гидридов. Действительно, в случае катализаторов на основе гидридов интерметаллидов, изменение свойств реакционной смеси уже нельзя свести только к увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности УСМ, как это показано в работе [8] для Ni/SiO₂ и Rh/SiO₂. Воздействие окислительной обработки на поверхность гидрида приводит к окислительной сегрегации, т. е. к обогащению поверхности гидрида одним из компонентов интерметаллида [11]. Именно появление в результате окислительной сегрегации на поверхности системы Zr — Ni — H металлического Ni приводит к резкому увеличению скорости гидрирования. Кроме того, наличие фазы никеля придает катализатору ферромагнитные свойства, что в свою очередь позволяет легко отделить катализатор от УСМ.

При исследовании влияния импульсов смеси O_2 и He на скорость гидрогенизации установлено, что в отличие от катализаторов Ni/SiO_2 и Rh/SiO_2 скорость реакции при последующих импульсах не возвращается к предыдущему значению, а возрастает (рис. 4), достигая некоторого предельного значения.

Реакцию проводили следующим образом: в течение 25 мин вели гидрирование, затем водород заменяли на смесь O_2 и He , которую пропускали в течение 10 мин, далее цикл повторяли.

Подобное обнаруженному влиянию кислородных импульсов на активность контакта на основе $Zr-Ni-N$ ранее наблюдалось в реакции гидрирования гексена-1 [12].

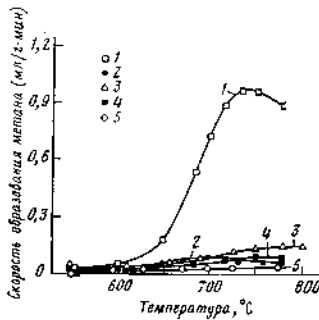


Рис. 3

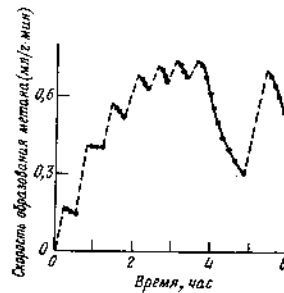


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от природы катализатора и углеродсодержащего материала: 1 - графит и $ZrNiH_{2,8}$; 2 - сажа печная и $ZrNiH_{2,8}$; 3 - графит и $ZrCoH_{2,5}$; 4 - БАУ и $ZrNiH_{2,8}$; 5 - сажа ацетиленовая и $ZrNiH_{2,8}$ (размер частиц компонентов $0,06 \pm 0,08$ мкм, $\mu=0,5$)

Рис. 4. Влияние импульсной окислительной обработки на скорость гидрогенизации для смеси графит ($0,06 \pm 0,08$ мкм) и $ZrNiH_{2,8}$ ($0,06 \pm 0,08$ мкм) при $\mu=0,5$ и $T=670^\circ C$ (пунктиром обозначено окисление)

Было установлено, что повторная окислительная обработка восстанавливает активность контакта в реакции гидрогенизации (рис. 4). Таким образом, чередуя окислительную обработку и гидрогенизацию, можно достигнуть 100%-ного превращения графита в металл.

Зависимость максимальной скорости гидрогенизации от μ представлена в табл. 2. При значениях $\mu=4$ достигается максимальная скорость, и дальнейшее увеличение μ не приводит к существенному увеличению скорости. С учетом плотности гидрида и графита это значение μ соответствует одинаковому числу частиц графита и гидрида.

Легко показать, что при одинаковом размере частиц графита и катализатора максимальное число контактов катализатор - графит достигается при равном числе частиц катализатора и графита, т. е. при $\mu=4$. Таким образом, из данных табл. 2 следует, что скорость реакции пропорциональна числу контактов катализатор - графит. Отсутствие прямой пропорциональности скорее всего связано с недостаточно хорошим перемешиванием частиц катализатора и графита при больших μ .

Чтобы подтвердить гипотезу о пропорциональности скорости реакции числу контактов, был проведен эксперимент, в котором при том же самом μ графит был разбавлен кварцем, причем размер частиц кварца и их число были равны соответствующим величинам для графита. Таким образом, скорость гидрогенизации при разбавлении должна была уменьшаться в 2 раза, что и наблюдалось на опыте.

Предложенную гипотезу подтверждает и исследование влияния размеров частиц на скорость реакции. При смешении наиболее мелких по размерам частиц катализатора и графита и, следовательно, при увеличении

числа контактов между частицами в расчете на единицу массы смеси наблюдается максимальная скорость образования метана.

На основании анализа литературных данных и приведенных выше результатов можно предложить следующий механизм гидрогенизации УСМ в механических смесях с катализаторами на основе гидридов интерметаллидов. Водород диссоциативно адсорбируется на поверхности гидрида, и затем происходит спилlover водорода через границу между поверхностями УСМ и катализатора к активным центрам на поверхности УСМ, где и происходит гидрогенизация.

Пока авторы настоящей статьи не располагают достаточным количеством сведений, чтобы раскрыть природу процессов, происходящих при

Таблица 2

Зависимость скорости образования метана от соотношения между количествами $ZrNiH_{2,3}$ ($0,06 \pm 0,08$ мм) и графита ($0,06 \pm 0,08$ мм) при $T = 670^\circ C$

W, мл/г-мин	0,36	0,75	0,97	1,22	1,60	2,35	2,86	3,36	3,62	3,67	3,59
μ	0,25	0,5	0,65	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0

окислительной обработке реагентов и последующей гидрогенизации. Вероятно, в результате этих процессов происходит формирование активной поверхности не только гидрида, но и графита. Как было показано в работе [13], окисление кристаллов графита кислородом, разбавленным аргоном ($P_{O_2}/P_{Ar} = 1:4$) при атмосферном давлении и температуре $650^\circ C$ приводит к образованию лунок на поверхности графита. С этим, по-видимому, связано некоторое увеличение поверхности графита в холостом опыте (табл. 1). Возможно, края этих лунок играют роль активных центров в начальный период протекания гидрогенизации. Выяснение механизма взаимодействия графит-гидрид представляется весьма важным и требует специальных исследований.

Падение скорости гидрогенизации с течением времени также не находит пока однозначных объяснений. Возможно, это явление связано с увеличением размеров кристаллитов никеля на поверхности системы $Zr-Ni-H$ в условиях гидрогенизации, однако, может быть, по мере протекания процесса гидрирования происходит исчерпывание активных центров на поверхности графита.

При окислении реакционная смесь возвращается к прежнему состоянию. Один из наиболее интересных результатов связан с тем, что именно графит из всех исследованных УСМ проявляет наибольшую способность к гидрогенизации. Возможно, уменьшение скорости гидрогенизации для БАУ и саж связано с существованием большого числа лужешек атомарного водорода на их поверхности.

Представленные на рис. 3 зависимости скорости образования метана от температуры имеют ярко выраженный максимум. Однако природа наблюдаемых экстремальных зависимостей скорости реакции от температуры пока изучена недостаточно. В литературе отмечается существование максимумов такого рода для гидрогенизации графита + 2,2% Ni и графита + 1% Co ($T_{max} = 725^\circ C$) [3], графита с нанесенным Rh ($T_{max} = 920^\circ C$) [4], кокса и термитического черного углерода ($T_{max} = 550^\circ C$) с нанесенным никелем [2, 4, 14], активированных углей с нанесенными металлами VIII группы ($T_{max} = 550$ и $770^\circ C$) [1, 4, 5, 7], продуктов уплотнения, образовавшихся при пропускании паров бензола над никелевой пластинкой при высоких температурах ($T_{max} = 670^\circ C$) [15]. Следует, по-видимому, согласиться с выводами авторов [4, 15], которые считают, что падение скорости гидрогенизации после прохождения точки максимума при температурах $750^\circ C$ и выше связано с термодинамическими факторами.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе изучена гидрогенизация ряда механических смесей углеродсодержащих материалов с катализаторами на основе гидридов интерметаллидов. Наибольшей активностью обладает система $Zr-Ni-N$ -графит. Высокая скорость гидрогенизации в этом случае связана с формированием активной поверхности реагентов при окислительно-восстановительной обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tomita A., Tamai Y. J. Catal., 1972, v. 27, № 2, p. 293-300.
2. Revick R. T., Wentcock P. R., Wise H. Fuel, 1974, v. 53, № 4, p. 274-279.
3. McKee D. W. Carbon, 1974, v. 12, № 4, p. 453-464.
4. Tomita A., Sato N., Tamai Y. Carbon, 1974, v. 12, № 2, p. 143-149.
5. Inui T., Ueno K., Funabiki M., Suehiro M., Sezume T., Takegami Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. Phys. Chem., 1979, v. 75, № 6, p. 1495-1507.
6. Baker R. T. K., Sherwood R. D. J. Catal., 1981, v. 70, № 1, p. 198-214.
7. Haga T., Nishiyama Y. Carbon, 1983, v. 21, № 3, p. 219-223.
8. Niijima H., Sato H., Nakamura R., Echigaya E. Chem. Lett., 1981, № 2, p. 205-208.
9. Антонова М. М., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1965, т. 38, № 11, с. 2393-2397.
10. Иселев А. В. Экспериментальные методы адсорбции и молекулярной хроматографии. М., 1973.
11. Лукин В. В., Нефедов В. И., Жумадилов Э. К., Рахамимов Б. Ю., Чернавский П. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 114-116.
12. Чернавский П. А., Добросердова Н. Б., Кузнецова Н. Н., Четина О. В., Лукин В. В. Квантика и катализ, 1982, т. 23, вып. 5, с. 1121-1125.
13. Yang R. T., Wong C. Science, 1981, v. 214, № 4519, p. 437-438.
14. Weber J., Bastin M. High Temp.-High Press, 1977, v. 9, № 2, p. 177-180.
15. Nishiyama Y., Tamai Y. Carbon, 1976, v. 14, № 1, p. 13-17.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.VII.1984

УДК [547.565+547.567]:542.941:542.97

ГИДРИРОВАНИЕ ХИНОНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ НА Pt- И Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Богдан В. И., Лунин В. В.

Хиноны и фенолы являются исключительно удобными моделями для исследования особенностей каталитического действия переходных металлов в такой важной области нефтехимии, как гидрогенизация органических соединений.

Литературные данные по гидрированию хинонов и двухатомных фенолов немногочисленны и противоречивы. Ранее нами показано [1], что Pt и Ni существенно различаются по селективности и активности в реакции гидрирования *n*-бензохинона. Согласно [2], скорость гидрирования *n*-бензохинона и толухинона в спирте на Pt/C и Pd/C одинакова, а скорость превращения антрахинона гораздо ниже. В то же время скорость гидрирования хинонов в присутствии Pt, Pd, Rh-катализаторов уменьшается в ряду *n*-бензохинон > толухинон > нафтохинон > антрахинон симбатно величинам их окислительно-восстановительных потенциалов [3]. Сравнительное гидрирование замещенных хинонов на Ni-содержащих катализаторах не изучали. Превращения двухатомных фенолов в мягких условиях не исследовали; в жестких условиях (при повышенных давлениях и температуре) в значительной степени протекают процессы гидрогенилиза C—O-связи [4, 5].

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации *n*-бензохинона, толухинона, 2-метилнафтохинона, 2-этилантрахинона, изомерных двухатомных фенолов — гидрохинона, резорцина, пирокатехина на Pt-черни, Ni-Ренея, катализаторе на основе гидрида интерметаллида ZrNiH_{2,8}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована активность Pt-черни, Ni-Ренея и катализатора на основе гидрида интерметаллида ZrNiH_{2,8}. Pt-чернь готовили по методике [6]. Скелетный Ni получали выщелачиванием промышленного сплава Ni-Ренея (Ni:Al=1:1) фракции 0,25–0,20 мм при температуре 333 К 20%-ным раствором NaOH в течение 2 ч. Катализатор на основе ZrNiH_{2,8} использовали после предварительной окислительно-восстановительной обработки согласно [7].

Каталитические опыты проводили в реакторе жидкофазного гидрирования типа «утка». Число качаний составляло 500–700 кач/мин, что обеспечивало протекание реакции в кинетической области. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ. Условия анализа продуктов превращения *n*-бензохинона и толухинона: насыпная колонка 1 м, носитель — хроматон N-AW-DMCS, неподвижная фаза — 15%-ный апиезон L, температура колонки 443 К, температура испарителя 523 К. 2-Метилнафтохинон и продукты его превращения анализировали на микронабивной колонке длиной 0,5 м (15%-ный апиезон L на хроматоне N-AW-DMCS, 0,16–0,2 мм). Температура колонки 423, испарителя — 483 К. Циклогексанон и циклогексанол разделяли на насыпной колонке 1 м на инертоне AW-DMCS, пропитанном 10% Carbowax 20 M, 0,10–0,125 мм. Тем-

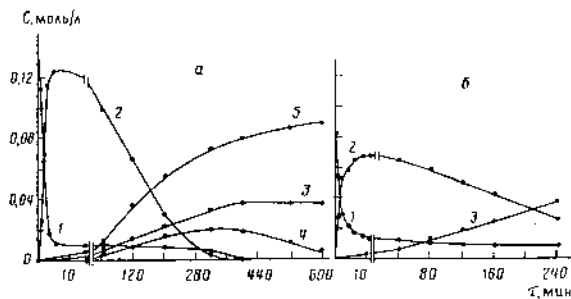
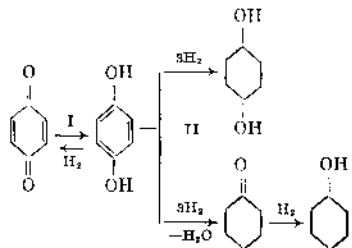


Рис. 1. Гидрирование толухинона на 0,04 г Pt (а) и 0,5 г Ni (б). 1 - толухинон; 2 - толугидрохинон; 3 - метилдвухлогександиол; 4 - метилциклогексанол; 5 - метилциклогексанол

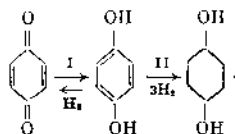
пература колонки 423, испарителя — 443 К. Детектор — пламенно-ионизационный. В качестве растворителя использовали диоксан. В отдельных опытах проводили хромато-масс-спектрометрический анализ катализата. Относительная ошибка каталитических опытов не превышала 11%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование хинолов на Pt-чехии протекает по последовательно-параллельной схеме:



На Ni-Ренея в отличие от Pt продуктом полного гидрирования хинонов являются соответствующие циклогександиолы:



На первой стадии превращения хинонов в гидрохиноны реакция обратима. Равновесная концентрация *l*-бензохинона при встряхивании в присутствии Pt навески гидрохинона 0,91 ммоль составляет 0,01 моль/л (363 К). В то же время для системы толухинон — толугидрохинон в присутствии Pt и Ni уже при комнатной температуре устанавливается равновесие через 2–8 мин (рис. 1). Следует отметить, что промежуточным продуктом гидрирования хинонов как на Ni, так и на Pt являются соответствующие гидрохинолы. Отличительной чертой катализатора на основе гидроида интерметаллида является высокая селективность. В результа-

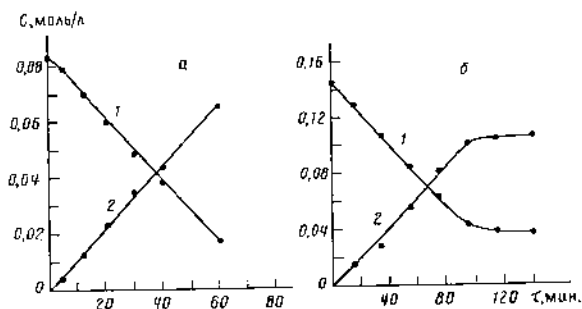
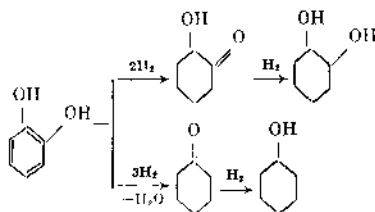


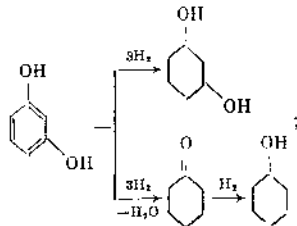
Рис. 2. Кинетические кривые гидрогенизации толухинона (а) и 2-метилнафтохинона (б) в присутствии катализатора на основе гидроксида интерметаллида $ZrNiH_{2,8}$ (1 г): 1 — хинон; 2 — гидрохинон

те реакции гидрогенизации хинонов образуются только двухатомные фенолы. Кривые гидрирования толухинона и 2-метилнафтохинона представлены на рис. 2.

Очевидно, что специфичность действия Pt- и Ni-катализатора проявляется на стадии дальнейшего превращения фенолов. Для исследования селективности гидрирования на Pt-чёрни и Ni-Релея было изучено гидрирование изомеров — гидрохинона, резорцина и пирокатехина. Кинетические кривые гидрирования пирокатехина на Pt представлены на рис. 3а. После исчезновения в смеси пирокатехина и промежуточно образующегося циклогексанола кривая накопления 1,2-циклогександиола растёт вследствие превращения 2-гидроксициклогексанола в 1,2-циклогександиол. Гидрирование протекает по следующей схеме:



Гидрирование резорцина (рис. 3б) и гидрохинона протекает с образованием циклогексанола и 1,3- и 1,4-циклогександиолов соответственно:



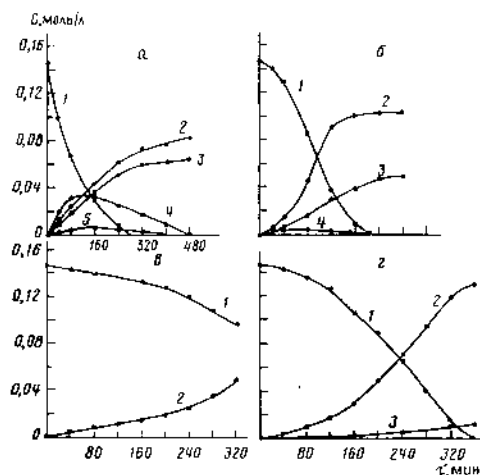
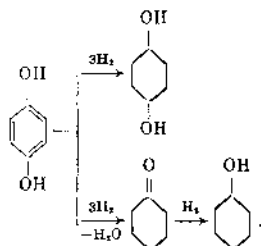


Рис. 3. Гидрирование пирокатехина (а) и резорцина (б) на 0,04 г Pt-черви, пирокатехина (а) и резорцина (б) на скелетном Ni (0,5 г). а: 1 — пирокатехин; 2 — 1,2-циклогександиол; 3 — циклогексанол; 4 — 2-гидроксициклогексанол; 5 — циклогексанон; б: 1 — резорцин; 2 — циклогексанол; 3 — 1,3-циклогександиол; 4 — циклогексанон; в. л: 1 — двухатомный фенол; 2 — циклогександиол; 3 — циклогексанон



Гидроксициклогексаноны в процессе гидрирования резорцина и гидрохинона обнаружены не были. Возможно, близкое расположение гидроксильных групп в случае пирокатехина способствует внутримолекулярному взаимодействию и, как следствие, стабилизации промежуточного 2-гидроксициклогексанона. Отметим, что дальнейшее превращение циклогександиолов на изученных катализаторах не происходит.

Pt-Катализатор в отличие от скелетного Ni обладает бифункциональными свойствами. В присутствии Pt-черви кроме гидрирования ароматического ядра протекает реакция гидронолиза C—O-связи двухатомного фенола. Очевидно, образование циклогексанона и циклогексанола происходит непосредственно из двухатомного фенола через ряд нестабильных промежуточных соединений.

На рис. 3в, г представлены кинетические кривые гидрирования пирокатехина и резорцина на Ni-Ренея. В ходе реакции образуются 1,2- и 1,3-циклогександиолы соответственно. Резорцин аномально ведет себя на скелетном Ni. Кроме основного продукта 1,3-циклогександиола образуется до 10% циклогексанола.

Скорости гидрирования хинонов и двухатомных фенолов на равных катализаторах.
 $W_0 \cdot 10^{+5}$, моль/(л·мин)

Субстрат	Pt-чернь	Ni-Ренея	ZrNiH _{2,3}	Субстрат	Pt-чернь	Ni-Ренея	ZrNiH _{2,3}
<i>n</i> -Бензохинон	10 300	16	8,0	Гидрохинон	155	0,41	0
Толухинон	11 200	40	6,7	Резорцин	105	0,23	0
2-Метилнафтохинон	11 700	47	7,3	Пирокатехин	95	0,14	0
2-Этилантахинон	—	50 *	8,6 *	Тодугидрохинон	37	0,16	0

* Данные рассчитаны по поглощению водорода (p_{H_2} 0,1 МПа, 298 К).

Из кинетических данных (таблица) следует, что наибольшей активностью обладает Pt-катализатор как в превращении хинонов, так и двухатомных фенолов. Скорость гидрирования на Pt уменьшается от *n*-бензохинона к толухинону. На Ni-Ренея скорость реакции возрастает от *n*-бензохинона к 2-этилантахинону. Уже отмечалось, что катализатор на основе гидрида интерметаллида ZrNiH_{2,3} селективно превращает хиноны в соответствующие гидрохиноны. При этом скорость гидрирования в пределах ошибки опыта не зависит от строения хинона. Превращение двухатомных фенолов на Pt и Ni протекает с меньшими скоростями по сравнению с хинонами, причем скорости гидрогенизации пирокатехина, резорцина и гидрохинона в присутствии Pt-черни значительно различаются. В то же время на скелетном Ni скорость превращения двухатомных фенолов практически не зависит от взаимного расположения гидроксильных групп. Такое различие в действии металлических катализаторов можно объяснить на основании кинетических данных по гидрированию *n*-бензохинона и гидрохинона, определяв лимитирующие стадии процесса.

В результате кинетического исследования реакции гидрирования *n*-бензохинона на Pt- и Ni-содержащих катализаторах показано, что лимитирующие стадии различаются на изученных катализаторах. Так, на Pt реакция определяется поверхностным взаимодействием адсорбированных молекул (порядки реакции по бензохинону и водороду примерно равны 0, низкая энергия активации). Отношение адсорбционных коэффициентов бензохинона и гидрохинона b_{ox}/b_{rx} равно 3,3. Продукт реакции не тормозит процесс. На Ni-Ренея и ZrNiH_{2,3} реакция лимитируется адсорбцией и активацией водорода (порядок реакции по бензохинону примерно равен 0, потенциал катализатора во время реакции $\Delta\phi > 0$, высокая энергия активации). Кроме того, на скелетном Ni в отличие от Pt и ZrNiH_{2,3}, образующийся в ходе реакции гидрохинон тормозит процесс. Отношение адсорбционных коэффициентов равно $b_{rx}/b_{ox} = 6,3$. Следовательно, различие в скоростях превращения хинонов на Ni-Ренея определяется различной адсорбционной способностью хинонов.

Реакция гидрирования гидрохинона на Pt лимитируется стадией его активации (порядок реакции по гидрохинону равен 1,4–1,8, высокая энергия активации). На скелетном Ni скорость определяется активацией водорода. Поэтому строение субстрата и, как следствие, скорость на Pt в значительной степени зависит от взаимного расположения заместителей в кольце.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции жидкофазного гидрирования в мягких условиях (P_{H_2} 0,1 МПа, 298 К) *n*-бензохинона, замещенных хинонов, изомерных двухатомных фенолов на Pt-черни, Ni-Ренея и катализаторе на основе гидрида интерметаллида $ZrNiH_{2,8}$.
2. Показано, что катализатор на основе гидрида интерметаллида $ZrNiH_{2,8}$ селективно превращает хиноны в соответствующие гидрохиноны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В. В., Богдан В. И., Кузнецова Н. Н., Добросердова Н. Б. Специфичность каталитического действия Pt и Ni в гидрировании *n*-бензохинона // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 499.
2. Rosenblatt E. F. Hydrogenation of quinone with palladium and platinum catalysts // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 5. P. 1092.
3. Хидекель М. Л., Полодовников Б. Д., Табер А. М., Баладин А. А. О каталитическом гидрировании хинонов в присутствии Pt-, Pd- и Rh-катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 3. С. 542.
4. Smith H. A., Stump B. J. A study of the catalytic hydrogenation of hydroxybenzenes over platinum and rhodium catalysts // J. Amer. Soc. 1961. V. 83. № 12. P. 2739.
5. Артемова Н. И., Кричко А. А., Петренко И. Г. Гидрирование многоатомных фенолов, термодинамика и катализ // Химия твердого топлива. 1975. № 4. С. 104.
6. Willstätter H., Waideckmidt-Leitz E. Über die Abhängigkeit der Katalytischen Hydrogierung von der Gegenwart des Sauer - stoffs // Berichte. 1921. V. 54. № 1. S. 113.
7. Лукин В. В., Чернавский П. А., Рязимов Б. Ю., Чулков Н. Г. Поверхностная сегрегация в гидридах сплавов переходных металлов и их каталитические свойства // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1703.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6.VIII.1987

УДК 547.12:541.128.124.2

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АКЦЕПТОРОВ ВОДОРОДА*Четина О. В., Лукин В. В., Исагулянц Г. В.*

Исследование дегидрирования углеводородов в присутствии акцепторов водорода представляет значительный интерес в связи с проблемой увеличения выхода целевых продуктов дегидрирования в условиях, когда реакция ограничена термодинамическим равновесием. В настоящее время наибольшее внимание уделяется окислительному дегидрированию углеводородов с использованием в качестве акцепторов водорода кислорода, галогенов, соединений серы [1]. В условиях окислительного дегидрирования наряду с целевыми продуктами образуется не свободный водород, а его простейшие соединения с относительно низким изобарно-изотермическим потенциалом, что позволяет практически полностью снять термодинамические ограничения реакции. Увеличение выхода продуктов дегидрирования возможно также при удалении части образующегося водорода с помощью водородопроницаемых мембран из палладиевых сплавов [2-4]. Сравнительно недавно появились работы, в которых в качестве акцепторов водорода при дегидрировании углеводородов были применены гидридообразующие металлы (Ti, Zr) [5] и интерметаллиды (Mg₂Ni, Mg₂Cu, CaNi₂, и др.) [6], способные к поглощению в условиях реакции значительных количеств водорода и последующему выделению его при прогревании в токе инертного газа или вакуумировании.

В настоящей работе на примере дегидрирования циклоалканов изучалось воздействие на реакцию гидридообразующих интерметаллидов на основе циркония, которые, как было показано ранее, обладают высокой абсорбционной способностью и сохраняют ее в условиях протекания целого ряда каталитических превращений углеводородов [7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали катализаторы Pt/Al₂O₃ (0,1 и 1,0 мас.% Pt), Pt/SiO₂ (1,0 мас.% Pt) и Pd/Al₂O₃ (1,0 мас.% Pd), приготовленные методом пропитки с применением водных растворов платинохлоридоводородной кислоты и хлорида палладия соответственно. Нанесенные металлы восстанавливали в токе водорода при температуре 350°С в течение 4 ч.

В качестве акцепторов водорода использовали гидридообразующие интерметаллиды ZrNi, ZrCr₂ и ZrCr₂Ni_{1,1}, приготовленные по общепринятой методике [8]. Реакцию проводили в проточной каталитической установке с барботажной подачей исходного углеводорода со скоростью 0,25-0,50 г/ч в токе инертного газа (He или N₂) 20 мл/мин. В кварцевый реактор помещали тщательно перемешанную смесь 1,0 г катализатора с размером частиц 0,25-0,50 мм и 3-6 г гидрида с размером частиц 0,11-0,25 мм. Смесь прогревали в токе инертного газа при температуре 350-500°С в течение 0,5-1,5 ч до практически полного удаления водорода из кристаллической решетки гидрида, а затем охлаждали до температуры опыта.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хромато-

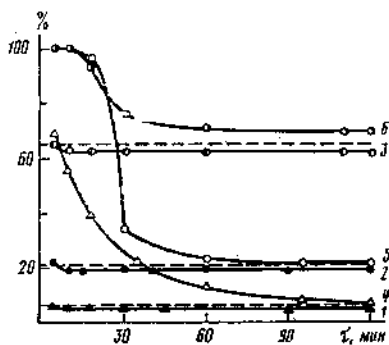


Рис. 1

Рис. 1. Изменение конверсии циклогексана в бензол в присутствии Pt/Al_2O_3 (1-3) и смеси Pt/Al_2O_3 и $ZrNi$ (4-6). Температура, °C: 1, 4 - 150; 2, 5 - 190; 3, 6 - 230. Пунктиром обозначены равновесные величины конверсии

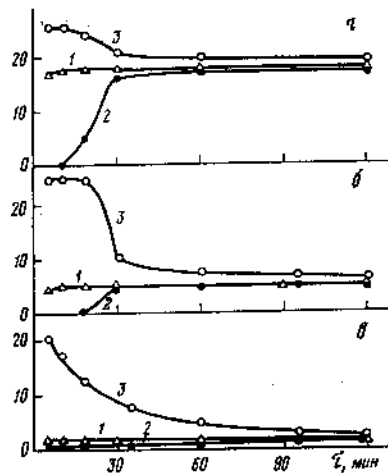


Рис. 2

Рис. 2. Содержание водорода в реакционном потоке, наблюдаемое при дегидрировании циклогексана в присутствии Pt/Al_2O_3 (1) или смеси Pt/Al_2O_3 и $ZrNi$ (2), а также рассчитанное из конверсии циклогексана в присутствии смеси (3) при температурах, °C: а - 230, б - 190, в - 150

графии с применением набивных колонок (молекулярные сита 5 А - 3 м, 15 мас. % карбовак 6000 на хеосорбе - 2 м) и детекторов теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния интерметаллических акцепторов водорода на дегидрирование циклоалканов реакцию проводили не только в присутствии механической смеси интерметаллида и катализатора, но и на катализаторе без интерметаллида, а также на самом интерметаллиде в одинаковых условиях. Во всех проведенных экспериментах единственными продуктами реакций были водород и соответствующий арен, причем сами интерметаллиды в реакции дегидрирования оказались неактивными.

На рис. 1 показано изменение конверсии циклогексана в зависимости от времени проведения опыта при различных температурах в интервале 150-230°. Пунктиром обозначены предельно возможные без удаления водорода величины конверсии циклогексана, рассчитанные на основании термодинамических данных [9]. Из приведенных данных видно, что конверсия циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе практически постоянна и близка к термодинамически возможной величине. В присутствии механической смеси алюмоплатинового катализатора и интерметаллида $ZrNi$ наблюдалось существенное повышение конверсии циклогексана в начале опыта. С течением времени конверсия постепенно снижалась до величины, близкой к термодинамической.

На рис. 2 представлено изменение содержания водорода в реакционном потоке при проведении описанных выше экспериментов. При дегидрировании на алюмоплатиновом катализаторе содержание водорода в потоке сохранялось постоянным в течение всего опыта и соответствовало наблюдаемой конверсии циклогексана, тогда как в присутствии смеси

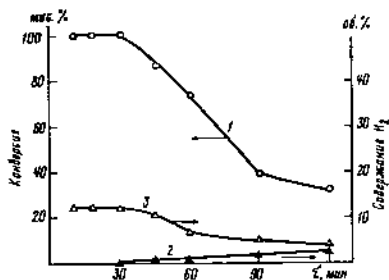


Рис. 3

Рис. 3. Изменение конверсии метилциклогексана (1), а также наблюдаемого (2) и рассчитанного из конверсии (3) содержания водорода в реакционном потоке при дегидрировании в присутствии смеси Pt/Al_2O_3 и $ZrNi$ ($190^\circ C$)

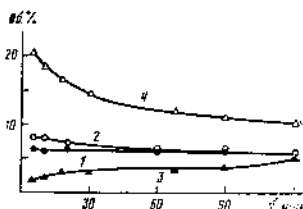


Рис. 4

Рис. 4. Изменение наблюдаемого (1, 3) и рассчитанного из конверсии (2, 4) содержания водорода в реакционном потоке при дегидрировании циклогексана в присутствии смеси Pt/Al_2O_3 с $ZrCr_2$ (1, 2) и $ZrCr_2Ni_6$ (3, 4) при $190^\circ C$

Pt/Al_2O_3 и $ZrNi$ водород в потоке в начале опыта отсутствовал полностью или присутствовал в количестве, существенно меньшем по сравнению с рассчитанным из наблюдаемой конверсии циклогексана, очевидно, в результате поглощения всего или большей части водорода интерметаллическим акцептором.

Аналогичные закономерности изменения конверсии и содержания водорода в реакционном потоке наблюдались при дегидрировании метилциклогексана (рис. 3).

Поглощенный интерметаллидом водород удаляли по окончании опыта продувкой через реактор инертного газа при температуре $350^\circ C$ в течение 1 ч. При последующем проведении реакции все закономерности, представленные на рис. 1–3, полностью воспроизводились.

В табл. 1 приведены данные по абсорбции водорода интерметаллидом $ZrNi$ в процессе дегидрирования циклоалканов в различных условиях,

Таблица 1

Абсорбция водорода интерметаллидом $ZrNi$ в процессе дегидрирования циклоалканов

Углеводород	Скорость подачи	$t, ^\circ C$	Стационарное P_{H_2}	x в $ZrNiH_x$
Циклогексан	0,50	150	1 466	0,67
	0,50	190	5 066	0,85
	0,50	230	15 732	0,90
Метилциклогексан	0,25	190	2 533	0,81

рассчитанные из разности площадей под кривыми 2 и 3 на рис. 2, 3. Сопоставляя полученные величины с известными из литературы абсорбционными характеристиками интерметаллида $ZrNi$ [9], можно прийти к заключению, что количество водорода, поглощенного акцептором в процессе дегидрирования, ограничивалось термодинамической абсорбционной равновесия интерметаллида.

По литературным данным система $ZrCr_2 - H$ характеризуется относительно низким равновесным давлением диссоциации и высокой абсорбционной способностью [10]. В связи с этим в качестве акцептора водорода в реакции дегидрирования был испытан интерметаллид $ZrCr_2$. Однако

в условиях дегидрирования циклогексана $ZrCe_2$ оказался неспособным к абсорбции водорода (рис. 4, кривые 1, 2), что, вероятно, связано с образованием прочной оксидной пленки на его поверхности. В то же время интерметаллид $ZrCe_2Ni_{1.1}$ абсорбировал часть водорода, образующегося в процессе дегидрирования (рис. 4, кривые 3, 4). В результате этого конверсия циклогексана в начале опыта достигала 77 мас. % и в течение 2 ч снижалась постепенно до 35 мас. %.

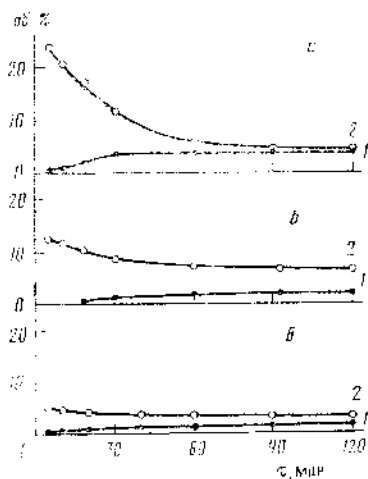


Рис. 4. Изменение наблюдаемого (1) и рассчитанного (2) содержания водорода в реакционном потоке при дегидрировании циклогексана в присутствии смеси $ZrNi$ с 0,1% Pt/Al_2O_3 (а), 1,0% Pt/Al_2O_3 (б) и 1,0% Pt/SiO_2 (в) при $190^\circ C$.

Анализ полученных результатов показывает, что 100%-ная конверсия исходного углеводорода наблюдается лишь в условиях, когда весь водород удаляется акцентором из реакционного потока (рис. 1, 2а, в, 3). Очевидно, в этих случаях низкая скорость поглощения водорода интерметаллидом равна или выше скорости его образования на катализе в результате дегидрирования циклогексана. Можно было ожидать, что с уменьшением содержания платины в катализаторе активность его будет уменьшаться, и, несмотря на полное удаление водорода из реакционного потока интерметаллическим акцентором, конверсия не будет достигать 100%. Действительно, при дегидрировании циклогексана на 0,1% Pt/Al_2O_3 без интерметаллида стационарная конверсия исходного углеводорода была ниже (табл. 2), чем на 1% Pt/Al_2O_3 , и в присутствии интерметаллида она не достигала 100%. Вместе с тем в последнем случае уже в первые минуты опыта водород был зарегистрирован в реакционном потоке (рис. 5, кривая 1). Из полученных данных следует, что алюмолатиновый катализатор влияет на скорость абсорбции водорода интерметаллидом.

Влияние природы катализатора и носителя на закономерности протекания процесса дегидрирования в присутствии интерметаллического акцентора водорода $ZrNi$ наблюдалось и в экспериментах по дегидрированию циклогексана с использованием в качестве катализаторов 1% Pt/SiO_2 и 1% Pt/Al_2O_3 . Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 5. Как видно из полученных данных, сами катализаторы близки по активности в реакции дегидрирования. Однако в присутствии интерметаллида процесс дегидрирования на них протекал по-разному. Так, в присутствии смеси $ZrNi$ с Pt/SiO_2 не наблюдалось практически никакого увеличения конверсии циклогексана, хотя часть водорода постепенно в течение 2 часового опыта удалялась из реакционного потока. В присутствии смеси интерметаллида с катализатором Pd/Al_2O_3 в течение первых 20 мин после начала опыта водород полностью отсутствовал в реакционном потоке, однако конверсия циклогексана увеличилась лишь незначительно. Полученные результаты можно объяснить, рассматривая наиболее общие представления о механизмах реакции дегидрирования циклоалканов [14], аб-

Таблица 2

Влияние состава катализатора на дегидрирование циклогексана в присутствии интерметаллида ZrNi (190° С)

Катализатор	Конверсия циклогексана, мас. %				V H ₂ (летт), мл
	стабионарная в отсутствие интерметал- лида	в присутствии интерметаллида через (мин)			
		5	30	120	
1,0% Pt/Al ₂ O ₃	19	100	39	21	190
0,1% Pt/Al ₂ O ₃	13	91	38	13	180
1,0% Pt/SiO ₂	15	16	12	10	60
1,0% Pd/Al ₂ O ₃	21	42	28	21	165

сорбции водорода интерметаллидами [12] и явления спилловера водорода [13]. Из литературных данных известно, что реакция дегидрирования циклогексана на платине включает стадию рекомбинации хемосорбированных атомов водорода, образующихся в результате разрыва связей С—Н в молекуле исходного углеводорода, и десорбции полученных молекул H₂ в газовую фазу [11]. В то же время обратная реакция диссоциативной хемосорбции водорода на поверхности интерметаллида является необходимой стадией процесса адсорбции, предвещающей проникновение водорода в объем интерметаллида [12]. Если перенос водорода от циклогексана к интерметаллиду осуществляется через газовую фазу, процесс может лимитироваться этими двумя реакциями, что, вероятно, имеет место при использовании в качестве катализатора Pt/SiO₂. В работе [11] с помощью метода термодесорбции было установлено, что γ-оксид алюминия способен взаимодействовать с водородом, активированным на платине, и тем самым увеличивать скорость десорбции водорода. Этим свойством γ-Al₂O₃ авторы объясняют его положительное действие на активность катализаторов Pt/SiO₂ и Re/SiO₂ в дегидрировании циклогексана. Предложенная схема участия Al₂O₃ в данной реакции предполагает взаимодействие OH-групп поверхности оксида алюминия с адсорбированными на платине атомами водорода. Воздействие носителя Al₂O₃ на превращения циклогексана на платине при участии его OH-групп отмечается и в работе [14].

На основании этих данных можно было предположить, что в наших условиях роль оксида алюминия также сводится к ускорению выделения водорода, образующегося в процессе дегидрирования, в газовую фазу, а скорость диссоциативной хемосорбции водорода на поверхности интерметаллида не ограничивает скорость протекания процесса в целом. В этом случае при использовании активного платинового катализатора количество водорода, поглощенного интерметаллическим акцептором при дегидрировании, изменялось бы пропорционально навеске интерметаллида. Однако когда навеска ZrNi была увеличена в 2 раза (до 6 г), объем абсорбированного им водорода в процессе дегидрирования циклогексана в присутствии 1% Pt/Al₂O₃ при 190° С возрос лишь в 1,5 раза (280 мл), хотя конверсия в начале опыта достигала 100%, и эксперимент проводился до практически полного прекращения поглощения водорода интерметаллидом (табл. 3). По-видимому, в данном случае водород абсорбировался с высокой скоростью только той частью навески интерметаллида, которая находилась в непосредственном контакте с алюмоплатиновым катализатором.

Полученные результаты позволяют предположить следующую схему протекания реакции:

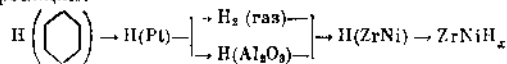


Таблица 3

Дегидрирование циклогексана в присутствии смеси 1,0% Pt/Al₂O₃ (1 г) и интерметаллида ZrNi (6 г) при 190° С

t, мин	Конверсия циклогексана, мас. %	Содержание водорода в потоке, об. %	
		наблюдаемое	расчитанное по конверсии
5	100	0	25,0
18	98	0	24,7
30	91	0,1	23,3
40	66	1,8	18,1
60	28	5,5	8,6
120	24	5,9	7,5

Водород, отщепленный от молекулы циклогексана на платине, десорбируется в газовую фазу с последующей адсорбцией на поверхности интерметаллида или мигрирует в активированном состоянии по поверхности оксида алюминия к частицам интерметаллида и далее диффундирует в объем интерметаллической фазы. Существенное увеличение конверсии циклогексана возможно при эффективном отводе водорода из зоны протекания реакции, что, очевидно, обеспечивается высокими скоростями миграции и абсорбции водорода в активированном состоянии.

Таким образом, эффект смещения термодинамического равновесия реакции дегидрирования циклоалканов под действием интерметаллических акцепторов водорода, вероятно, имеет место в таких условиях, когда процессы дегидрирования на катализаторе и абсорбции водорода интерметаллидом являются сопряженными, т. е. когда акцептор реагирует с активными частицами, образующимися при дегидрировании. Реализация условий сопряжения этих двух процессов, судя по всему, возможна лишь при определенном сочетании свойств катализатора, носителя и интерметаллида. В связи с этим для выбора оптимальных условий проведения реакции необходимы дальнейшие исследования по изучению природы активных центров, участвующих в процессе переноса активированного водорода от углеводорода к интерметаллическому акцептору.

В целом результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что интерметаллиды на основе Zr при использовании их в качестве акцепторов водорода способны существенно увеличивать выходы ароматических продуктов дегидрирования циклоалканов за счет смещения термодинамического равновесия в результате удаления водорода из зоны протекания реакции. Возможность регулирования абсорбционных свойств интерметаллидов путем изменения их состава открывает перспективу расширения области их применения для целого ряда термодинамически ограниченных реакций, одним из продуктов которых является водород.

ВЫВОДЫ

1. На примере каталитического дегидрирования циклоалканов изучено воздействие на реакцию гидридообразующих интерметаллидов ZrNi, ZrCr₂ и ZrCr₂Ni_{0,1}.

2. Показано, что использование интерметаллидов ZrNi и ZrCr₂Ni_{0,1} в качестве акцепторов водорода позволяет существенно увеличить выход продуктов дегидрирования на алюмоплатиновом катализаторе в условиях, когда реакция ограничена термодинамическим равновесием.

3. Установлено, что характер воздействия акцептора на реакцию определяется термодинамикой абсорбционного равновесия интерметаллида и скоростью абсорбции водорода, изменяющейся в зависимости от свойств напесенного металла и носителя катализатора дегидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алазавов Т. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Химия, 1980. 238 с.
2. Грязнов В. М. Катализаторы — мембраны // Вестн. АН СССР. 1975. № 8. С. 34.
3. Орехова Н. В., Махова Н. А. Дегидрирование алканов и алкенов в присутствии мембран из палладиевых сплавов // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 168.
4. Грязнов В. М., Павлова Л. Ф., Ривера П. Кинетика дегидрогенизации циклогексана на палладиевой фольге // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 5. С. 1197.
5. Fanelli A. J., Maeland A. J., Rosan A. M., Crissey R. K. Use of hydride-forming metals as renewable chemical reagents: the dehydrogenation of isobutane to isobutene // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 1. P. 8.
6. Imai H., Tagawa T., Kuratski M. Acceleration effect of hydrogen storage alloys for the catalytic dehydrogenation of cyclohexane // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. № 5. P. 511.
7. Лукин В. В., Чулков Н. Г., Степанов Ю. П. Исследование гетерофазного H—D-обмена в системе ZrNi—H // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 934.
8. Libowitz G. G., Hayes H. F., Gibb T. R. P. The system zirconium — nickel and hydrogen // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 1. P. 76.
9. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., 1980. 576 с.
10. Pebler A., Culbransen E. A. Equilibrium studies on the systems ZrCr₂—H₂, ZrV₂—H₂ and ZrMo₂—H₂ between 0° and 900° C // Trans. Metal. Soc. AIME. 1967. V. 239. № 11. P. 1593.
11. Демченко Е. П., Фомичев Ю. В. Влияние окиси алюминия на активность платины в дегидрировании циклогексана // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 3. С. 340.
12. Buschow K. H. J., Boutsen P. C. P., Miedema A. R. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys // Rep. Prog. Phys. 1982. V. 45. № 9. P. 937.
13. Conner W. C., Pajonk G. M., Teichner S. J. Spillover of sorbed species // Adv. Catal. 1986. V. 34. P. 1.
14. Haaland D. M. Fourier transform infrared studies of cyclohexane and benzene adsorbed on platinum/alumina: evidence for π - and σ -bonded chemisorbed species // Surf. Sci. 1981. V. 111. № 3. P. 555.

Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
18.IV.1988

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ $ZrNiH_{2,8}$ НА ТЕРМОДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА И СТРУКТУРУ ОКСИДНОГО СЛОЯ

ЧЕРНАВСКИЙ П. А., КИСЕЛЕВ В. В., ЛУНИН В. В.

Показано, что окисление $ZrNiH_{2,8}$ при 473—573 К с последующим восстановлением при 590 К ведет к формированию оксидного слоя, под которым находится $ZrNiH_x$, не изменяющий своего фазового состава. Показано, что обработка $ZrNiH_x$ в H_2 при $T \geq 873$ К приводит к образованию фазы Ni-Zr.

Высокая каталитическая активность $ZrNiH_{2,8}$ может быть получена только после предварительной окислительно-восстановительной обработки (о. в. о.) гидрида [1]. Тем не менее механизм окисления гидридов интерметаллидов практически не изучен. Известно, что в результате о. в. о. происходит распад поверхностного слоя гидрида с образованием слоистой структуры, состоящей из кристаллитов Ni, NiO и нестехиометрического оксида циркония [2]. Такая система напоминает катализатор Ni/ZrO₂, отличаясь, однако, тем, что в объеме содержится гидридная подсистема $ZrNiH_x$. Настоящая работа посвящена исследованию изменений такой гидридной подсистемы в результате о. в. о.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидрид $ZrNiH_{2,8}$ готовили по методике, описанной в [3]. Для работы использовали фракцию с размером частиц 0,06—0,08 мм. Программируемую термодесорбцию H_2 (ТПД) из гидрида исследовали на установке КЛ-1, газ-носитель Ar (20 см³/мин), детектор — катарометр. Масса образца в ТПД эксперименте составляла $4 \cdot 10^{-2}$ г. Скорость нагрева составляла 0,05 К/с. Спектр ТПД получен в диапазоне 298—940 К.

Намагниченность образцов и содержание металлического Ni определяли на вибрационном магнитометре [4]. Окисление гидрида проводили в токе сухого воздуха непосредственно в магнитометре или в установке для ТПД. Температуру окисления варьировали от 473 до 573 К, время t — от 0,5 до 16 ч. Восстановление и насыщение гидрида водородом проводили при 590 К в течение 0,5 ч с последующим охлаждением в токе H_2 до 298 К в течение 0,5 ч. В качестве источника H_2 использовали гидрид LaNi₅H₇. Рентгенофазовый анализ проводили в установке ДРОН-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодесорбцию H_2 из гидрида $ZrNiH_x$ в изотермических условиях исследовали в [5]. Было показано, что наблюдаемым двум максимумам скорости выделения H_2 соответствует разложение β - и α -фаз, причем β -фаза представляет собой собственно гидрид, а α -фаза — раствор водорода в интерметаллиде $ZrNi$. Аналогичные результаты были получены и в ТПД-эксперименте. Как видно из рис. 1, пики на ТПД-спектре хорошо разделены, поэтому на начальном участке переднего фронта пика, соответствующего распаду β -фазы, можно пренебречь перекрытием пиков. Это в свою очередь позволяет определить энергию активации десорбции H_2 . В [5] показано, что скорость процесса определяется стадией молизации H , поэтому если пренебречь реадсорбцией, то скорость выделения H_2 из гидрида W можно представить в виде

$$W = \theta^2 k_0 \exp \left\{ -\frac{E_d}{RT} \right\}, \quad (1)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_d — энергия активации десорбции, θ — степень заполнения поверхности атомарным водородом, зависящая от концентрации водорода в гидриде.

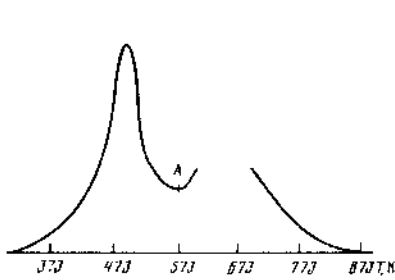


Рис. 1

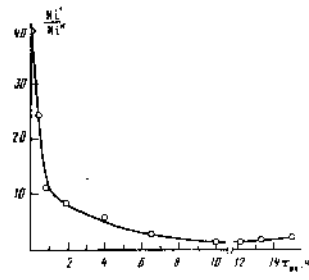


Рис. 3

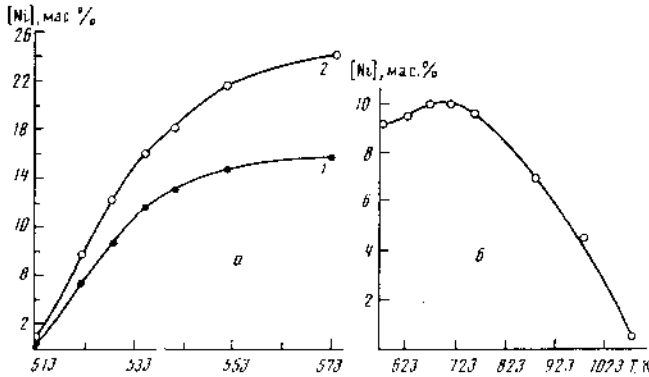


Рис. 2

Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода из гидрида $ZrNiH_{2,8}$

Рис. 2. Зависимость количества Ni от температуры окисления (а) и восстановления (б): 1 — после окисления, 2 — после восстановления в H_2 при 573 К, 0,5 ч

Рис. 3. Зависимость Ni'/Ni'' от времени предварительного окисления при 523 К

Известно, что концентрация водорода в гидриде пропорциональна равновесному давлению водорода $P_e^{0,5}$, где [6]

$$P_e = \exp \left\{ \frac{\Delta H_x}{RT} - \frac{\Delta S_x}{R} \right\}, \quad (2)$$

где ΔH_x — теплота образования гидрида состава $ZrNiH_x$, ΔS_x — энтропия образования гидрида.

При малых степенях превращения, когда $\theta \sim x$, (1) можно преобразовать к виду

$$W = C \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta H_x - E_d}{RT} \right\}, \quad (3)$$

где C — независимая от T постоянная, и определить кажущуюся энергию активации десорбции водорода $E_d^* = \Delta H_x - E_d$ из ТПД-эксперимента. Количество H_2 , выделяемого гидридом, может быть определено как

$$M(T) = \int_{T_0}^T W dT, \quad (4)$$

где T изменяется от 298 до 940 К,

Точка А (рис. 1), соответствующая минимуму между двумя пиками, служит особой точкой в том смысле, что отношение

$$K = \frac{M(T_{\text{ок}})}{M(940)} \quad (5)$$

для гидрида данного состава является величиной постоянной. В частности, для исходного $ZrNiH_{2.8}$ $K=0,67 \cdot 0,03$. По мере удаления H_2 из гидрида величина K уменьшается.

Оказалось, что о. в. о. не влияет на величину K . Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что о. в. о. не приводит к изменениям в гидридной подсистеме. С другой стороны, E_d^* в результате о. в. о. претерпевает заметные изменения. Если для исходного гидрида $E_d^*=52 \pm 1$ кДж/моль, то после о. в. о. $E_d^*=37 \pm 1$ кДж/моль вне зависимости от условий окисления. Независимость E_d^* от условий окисления также указывает на неизменность гидридной подсистемы. Действительно, предварительное частичное удаление H_2 из β -фазы приводит к росту E_d^* за счет роста члена ΔH_d с уменьшением x . Поскольку в результате о. в. о. на поверхности гидрида формируется фаза металлического Ni [2], мы предполагаем, что десорбция H_2 происходит с поверхности Ni, так как величина 37 кДж/моль соответствует данным [7] для единичного заполнения Ni водородом. Но всей видимости вклад члена ΔH_d при $x \approx 2,8$ в E_d^* незначителен.

Магнитные измерения. Поскольку в результате о. в. о. в поверхностном слое гидрида образуется фаза Ni, магнитные измерения позволяют исследовать динамику накопления Ni, а также оценить изменение размеров кристаллитов Ni в процессе о. в. о. На рис. 2, а приведена зависимость количества Ni от температуры окисления в течение 0,5 ч. Кривая 1 соответствует невозстановленному образцу, кривая 2 — восстановленному в стандартных условиях. Из рис. 2, а видно, что после окисления часть Ni находится в виде оксида, причем количество оксида слабо зависит от $T_{\text{ок}}$, начиная с 548 К. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что окисление Ni протекает только в приповерхностной области всего оксидного слоя.

Представлялось интересным также исследовать влияние температуры восстановления на свойства предварительно окисленного гидрида. Для этого гидрид, окисленный при 523 К в течение 0,5 ч, восстанавливали в токе H_2 при температурах от 523 до 1073 К в течение 0,5 ч. На рис. 2, б приведена зависимость концентрации металлического Ni от T . Видно, что в интервале 573—673 К происходит довосстановление NiO, затем с ростом T количество металлического Ni уменьшается. Кроме того, ТИД образцов, восстановленных при 973—1073 К, показала отсутствие выделения H_2 в интервале температур от 297 до 940 К, что указывает на исчезновение гидридной фазы Zr-Ni-H. Из данных рентгенофазового анализа можно заключить, что восстановление при $T \geq 873$ К приводит к распаду гидрида $ZrNiH_2$ в появлению фазы состава NiZr.

Время предварительного окисления гидрида ($t_{\text{ок}}$) существенно влияет на результаты высокотемпературного восстановления. Как показано в [4], с увеличением $t_{\text{ок}}$ монотонно растет концентрация никеля в оксидном слое. Результаты магнитной фрактометрии показали, что с увеличением $t_{\text{ок}}$ происходит также рост размера частиц Ni. Так, при $t_{\text{ок}} < 1$ ч при 523 К частицы Ni находятся в суперпарамагнитном состоянии, но при увеличении $t_{\text{ок}}$ до 2 ч система утрачивает суперпарамагнитные свойства и, кроме того, отмечается значительное увеличение магнитной вязкости системы, что указывает на многодоменное строение кристаллитов Ni. Высокотемпературное восстановление гидрида, предварительно окисленного при 523 К различное время, показало, что скорость процессов, ведущих к образованию фазы Ni-Zr и уменьшению парамагнитности системы, монотонно падает с ростом $t_{\text{ок}}$. На рис. 3 показана зависимость отношения содержания Ni в образце, окисленном при 523 К (Ni'), к содержанию Ni в образце после восстановления при 1073 К (Ni'') от $t_{\text{ок}}$. Высокие значения указанного отношения при малых $t_{\text{ок}}$ указывают на

то, что восстановление в этих условиях ведет к интенсивному образованию Ni-Zr. При увеличении $\tau_{ок}$ значительно меньше количество Ni переходит в Ni-Zr. При $\tau_{ок} \sim 10$ ч отношение Ni'/Ni'' ≈ 1 , что указывает на прекращение процесса образования Ni-Zr. Дальнейший рост отношения связан, очевидно, с преобладанием NiO над металлическим Ni в оксидном слое. Таким образом, процесс образования фазы Ni-Zr при восстановлении лимитируется размером кристаллитов Ni и с увеличением последнего замедляется, что вполне согласуется с диффузионным характером процесса образования новой фазы.

Таким образом, на основании измерения относительного количества водорода в β - и α -фазах гидрида ZrNiH₂, а также измерения E_x показано, что о. в. о. в интервале температур окисления от 473 до 573 К и восстановления от 473 до 773 К не приводит к изменению фазового состава гидрида, а изменяет лишь соотношение количества гидридной фазы и оксидного слоя. Увеличение $\tau_{ок}$ ведет к росту среднего размера кристаллитов никеля в оксидном слое. Высокотемпературное восстановление ($T \geq 873$ К) окисленной системы приводит к распаду гидридной фазы и формированию интерметаллида Ni-Zr. Скорость процесса образования Ni-Zr зависит от размера кристаллитов Ni и падает с ростом размера частиц Ni.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернавский П. А., Добросердова Н. Б., Кузнецова Н. Н. и др. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1121.
2. Лукин В. В., Чернавский П. А. // Матер. IV Междунар. симпозиума по гетерогенному катализу. Варна, 1979. Т. 1. С. 409.
3. Libowitz G. G., Mayes H. F., Gibb T. R. P. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 1. P. 76.
4. Киселев В. В., Чернавский П. А., Лукин В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
5. Чернавский П. А., Лукин В. В. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 232.
6. Belkbir L., Joly E., Gerard N. // J. Less-Common Metals. 1981. V. 81. N 2. P. 199.
7. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 278.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию
3.III.1987

УДК 541.128.13 : 541.124—145.16'4 : 542.944.9 : 547.512 : [546.97 +
+ 546.74]—44

**О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ
ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В СПИРТОВО-
ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

ЛУНИН В. В., ЛОКТЕВА Е. С.

Показано, что гидродехлорирование 3,3,7,7-тетрахлоротрицикло [4,1,0,0^{2,4}] гептана в спиртово-щелочной среде на никелевых и родиевых катализаторах протекает за счет атомов водорода из молекулы растворителя. Обсуждается участие в реакции водорода газовой фазы.

В настоящее время интенсивно разрабатываются каталитические методы гидродегалогенирования галогенциклопропанов. Единый подход к механизмам гидродегалогенирования отсутствует, а систематическое изучение каталитического гидродехлорирования (ГДХ) хлорциклопропанов практически не проводилось.

Многочисленные попытки осуществить ГДХ хлорциклопропанов на традиционных металлических катализаторах не увенчались успехом. Активация водорода на металлических контактах протекает по гомолитическому механизму, а для проведения ГДХ необходимы ионы H⁺, под действием которых ранее осуществлено ГДХ 3,3,7,7-тетрахлоротрицикло [4,1,0,0^{2,4}] гептана (I) в спиртово-щелочной среде на никелевых и родиевых катализаторах [1, 2].

В настоящей работе показаны некоторые общие черты и особенности ГДХ (I) в присутствии гомогенных и гетерогенных родиевых и никелевых катализаторов в спиртово-щелочной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали никель Ренея марки «W-2», никель Урушибары (U-Ni), нанесенные методом пропитки 12,5% Ni/SiO₂, 0,5—2,5% Rh/ZrO₂, Rh/C, родиевую чернь, RhCl(PPh₃)₃. ГДХ (I) проводили в термостатированном реакторе для жидкофазного гидрирования при 50—60°. В реактор вносили 5·10⁻³ моль (I), 30 мл насыщенного раствора KOH в спирте (этанол, метанол, изопропанол, третбутанол) и навеску катализатора, предварительно восстановленного (если необходимо) по стандартной методике. H₂ и D₂ использовали из баллона без дополнительной очистки. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ с отбором проб (хроматограф ЛХМ-8М, детектор пламенно-ионизационный, 110°, колонка 0,5×200 см, 5% SF-30 на хроматоне, газ-носитель N₂). Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Finigan-MAT-112S. Энергия электронного пучка 80 эВ, T источника 230°, колонка капиллярная 0,25 мм×25 м, неподвижная фаза OV-101.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1] показано, что ГДХ (I) протекает с образованием дихлорида (II), преимущественно негеминального строения (Ha : Hb = 10 : 1) и монохлорида (III) (эндо-(III) : экзо-(III) = 4 : 1). Поскольку в одном каталитическом акте невозможно удаление двух атомов хлора у разных

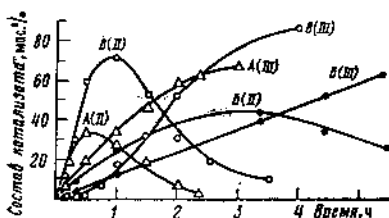


Рис. 1

Рис. 1. ГДХ (I) ($5 \cdot 10^{-3}$ моль) в насыщенном растворе KOH в 30 мл этанола (60° , $P_{э} = 0,1$ МПа) в присутствии: А — Ni Ренея (2 г), Б — 2,5% Rh/C (1 г), В — $RhCl(PPh_3)_3$ (0,1 г)

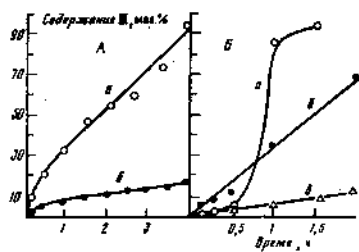
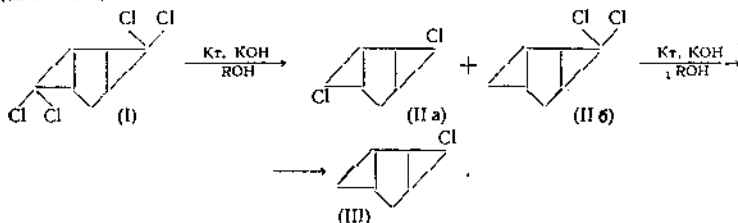


Рис. 2

Рис. 2. Влияние состава газовой фазы на ГДХ (I) в насыщенном растворе KOH в 30 мл этанола ($C_{11}^0 = 0,17$ М, 60°): А — в присутствии 2 г Ni Ренея (а — в атмосфере H_2 , б — в атмосфере N_2); Б — в присутствии 0,1 г $RhCl(PPh_3)_3$ (а — в атмосфере H_2 , б — под N_2 , в — продукты гидрогенолиза на воздухе)

атомов углерода в молекуле (I), то, по-видимому, ГДХ протекает последовательно:



В соответствии с последовательной схемой должен наблюдаться индукционный период в накоплении монохлорида (III). В присутствии гетерогенных катализаторов (рис. 1, А и Б) индукционный период мал и в условиях эксперимента не наблюдается, поэтому начальные участки кривых накопления монохлорида (III) на рис. 1 показаны пунктиром.

В некоторых случаях в условиях проведения ГДХ (насыщенный раствор KOH, высокая концентрация ионов Cl^- , образующихся при ГДХ) происходит частичная дезактивация гетерогенных катализаторов и уменьшение скорости накопления (III) (кривая а на рис. 2, А).

Максимальную активность в ГДХ (I) проявил $RhCl(PPh_3)_3$ ($W_0 = 100$ моль (I)/л·мин·г·экв Rh).

Известно [3], что спирты являются весьма активными донорами в реакциях каталитического переноса водорода. Если ГДХ проводить в атмосфере H_2 , возможно замещение Cl в молекуле (I) как водородом газовой фазы, так и атомами H молекулы растворителя. Для выяснения влияния газовой фазы на ГДХ (I) мы проводили реакцию в атмосфере D_2 , H_2 , N_2 и на воздухе в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$, никеля Ренея и U—Ni. Водород поглощается в количестве 150—200 мл, что меньше стехиометрического. В присутствии всех трех катализаторов ГДХ в атмосфере N_2 протекает значительно медленнее, чем под H_2 (рис. 2). На воздухе в присутствии родиевых и никелевых катализаторов ГДХ (I) сопровождается значительным (до 10% при 100%-ном превращении (I) в (II)) гидрогенолизом трехчленного цикла с образованием 7,7-дихлорноркарана и продуктов его ГДХ. На никелевых катализаторах скорость ГДХ на воздухе существенно ниже, чем в H_2 . В присутствии $RhCl(PPh_3)_3$, начальная скорость ГДХ (I) на воздухе несколько выше, затем ГДХ замедляется.

Приведенные факты позволяют предположить, что H_2 газовой фазы непосредственного участия в ГДХ не принимает. Для проверки этого предположения мы сравнили ГДХ (I) в атмосфере H_2 и D_2 в насыщенном растворе КОН в этаноле. После проведения ГДХ на никеле Ренея, $U-Ni$ и $RhCl(PPh_3)_3$, продукты анализировали методом хромато-масс-спектрографии. Во всех случаях дейтерий в продуктах отсутствует. Следовательно, ГДХ (I) на никеле и $RhCl(PPh_3)_3$ протекает без непосредственного участия водорода газовой фазы.

Другим возможным механизмом может быть ГДХ (I) в результате переноса водорода от растворителя. Для проверки такого предположения мы провели ГДХ (I) в CH_3OD в присутствии $U-Ni$ и никеля Ренея, а также в смеси $C_2H_5OH : C_2H_5OD = 5 : 1$ в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$. Во всех трех случаях в продуктах содержится дейтерий (таблица).

В среде CH_3OD в присутствии никелевых катализаторов замещение $C1$ в молекуле (I) происходит не только дейтерием, но и водородом. По-видимому, каталитическое ГДХ может идти за счет переноса водорода как от гидроксидной группы, так и от алкильных групп растворителя.

Катализатор, полученный окислительно-восстановительной обработкой гидроксида интерметаллида $ZrNiH_x$ [4], содержит в кристаллической решетке некоторое количество водорода. Однако данные $H-D$ -обмена показывают, что этот водород также не принимает участия в жидкофазном ГДХ. Действительно, полученные в атмосфере дейтерия продукты ГДХ (I) (в основном (II)), так как реакция в присутствии $ZrNiH_x$ идет медленно) не содержат дейтерий, а в среде CH_3OD в атмосфере H_2 образуется частично дейтерированный дихлорид (II).

В присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ в смеси C_2H_5OH и C_2H_5OD также образуются дейтерированные продукты ГДХ (I) (таблица). Отсутствие в продуктах монохлорида (III)- d_3 может быть вызвано низким содержанием дейтерированного растворителя в смеси. В этом случае также вероятным представляется замещение $C1$ не только гидроксидным, но и алкильным водородом. В самом деле, если в реакции ГДХ (I) активен водород гидроксильной группы, то скорость ГДХ (I) в соответствующем растворителе должна уменьшаться в соответствии с pK_A в ряду $CH_3OH > C_2H_5OH > \text{изо-PrOH} > \text{трет-BuOH}$. Наблюдаемый в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ порядок активности оказался иным (рис. 3). Низкую скорость ГДХ (I) в метаноле можно объяснить низкой растворимостью (I) в насыщенном растворе КОН в метаноле и более низкой температурой реакции ($\leq 50^\circ$). В изопропанол и этаноле как температура реакции (60°), так и растворимость (I) одинаковы, однако максимальная скорость ГДХ наблюдается в среде изопропанола.

В [5] методом $H-D$ -обмена показано, что в присутствии спиртов иридиевые комплексы могут присоединять гидрид-ион от α -углеродного

Содержание недейтерированных (d_0), моно-, ди-, тридейтерированных (d_1 , d_2 и d_3) продуктов при ГДХ (I) в присутствии родиевых и никелевых катализаторов (по данным масс-спектрометрии)

(C_6^0 - 0,17 M, P_{H_2} - 0,1 МПа, КОН : спирт)

Катализатор	Растворитель	Состав газовой фазы	T, °C	(II) $d_0:d_1:d_2$	(III) $d_0:d_1:d_2:d_3$
$RhCl(PPh_3)_3$ 0,1 г	$C_2H_5OH:C_2H_5OD$ — 5:1	H_2	60	Не определяли	66,7:22,3:1:0
		D_2	60	Обмена нет	—
Ni Ренея, 1 г	C_2H_5OH CH_3OD	Воздух	60	5,3:2,6:1	2,7:1,7:1:0
		H_2	50	15:34:1	1:1,3:0:0
Ni Урушилбери, 1 г	C_2H_5OH CH_3OD	D_2	60	Обмена нет	—
		H_2	50	Не определяли	3,7:3,5:1:0
(ZrNiH _x) окисленно-восста- новленный, 2 г	C_2H_5OH CH_3OD C_2H_5OH	D_2	60	Обмена нет	—
		H_2	50	16,5:19:1:2,6	Не определяли
		D_2	60	Обмена нет	—

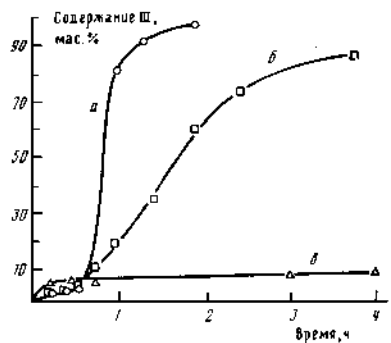


Рис. 3. Влияние растворителя на скорость накопления монохлорида (III) при ГДХ (I) в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ (KOH+спирт — 30 мл, $P_{H_2} = 0,1$ МПа, $C_{(I)} = 0,17$ М): а — изoproпанола, 60°, б — этанола, 60°, в — метанола, 50°

атома спирта. Добавка основания облегчает отрыв гидрид-иона благодаря увеличению эффекта p, σ -сопряжения в алкоголяте [6]. Подвижность α -H атома в изoproпаноле выше, чем в этаноле, что может служить причиной более высокой скорости ГДХ (I). В третбуаноле α -H атом отсутствует, и ГДХ (I) в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ в насыщенном растворе KOH в третбуаноле не происходит. Этот факт подтверждает участие α -H атома растворителя в ГДХ (I).

При ГДХ (I) в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ в этаноле и изoproпаноле отмечен 30-минутный индукционный период в накоплении монохлорида (III), первая стадия ГДХ протекает при этом эффективно. В течение этого времени катализатор имеет желтую окраску, характерную для гидридных или гидридокарбонильных комплексов родия. Образование таких комплексов, как известно [7], может происходить в результате отрыва H- и CO-группы от спиртов.

На протяжении индукционного периода скорость ГДХ (I) на воздухе выше, чем в атмосфере H_2 . Авторы [8] считают, что кислород способен активировать родиевые комплексы. Вероятно, пока в растворе присутствует трифенилфосфинный или образовавшийся из него гидридокарбонильный комплекс родия, кислород газовой фазы прототирует реакцию ГДХ.

В дальнейшем как на воздухе, так и в атмосфере H_2 окраска катализатора меняется на черную и выпадает мелкодисперсный осадок, по видимому металлического родия. В этот момент начинается интенсивное накопление монохлорида (III). Можно предположить, что излом на кинетической кривой связан с изменением механизма ГДХ. Вначале реакция протекает на комплексах Rh(III), которые менее активны в ГДХ, чем $RhCl(PPh_3)_3$. Затем под действием H_2 происходит восстановление Rh(III) до металла, такой родий «in situ» активен в ГДХ (II) до монохлорида (III).

В присутствии других родневых катализаторов (Rh/C , Rh/ZrO_2) индукционный период не наблюдается.

Таким образом, ГДХ (I) в присутствии $RhCl(PPh_3)_3$ в спиртово-щелочной среде в атмосфере H_2 протекает по гомогенно-гетерогенному механизму.

После выпадения черного осадка скорость ГДХ (I) на воздухе резко замедляется, в атмосфере H_2 ГДХ идет по-прежнему эффективно. Действительно, O_2 является каталитическим ядом для металлических катализаторов, в то время как H_2 способен их активировать. Поэтому несмотря на отсутствие непосредственного участия H_2 газовой фазы в ГДХ (I) в препаративных целях следует проводить ГДХ в атмосфере H_2 .

По удельной активности образующийся при разложении комплекса родий превосходит нанесенные родиевые катализаторы. Приготовленная традиционным методом (восстановлением RhCl_3 формалином) родиевая чернь ведет ГДХ (I) очень медленно.

Приведенные данные показывают, что ГДХ в спиртово-щелочной среде протекает за счет переноса атома водорода (в случае катализатора $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, вероятнее всего, H^- из α -положения молекулы растворителя (спирта)) к субстрату. Образующиеся при этом из спирта карбонильные соединения способны в присутствии родиевых или никелевых катализаторов восстанавливаться водородом газовой фазы до спиртов. Такой перенос водорода должен приводить к тому, что при ГДХ в атмосфере дейтерия через продолжительное время должны появиться дейтерированные продукты, однако вследствие избытка растворителя и небольших времен реакции мы этого не наблюдали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локтева Е. С., Климсва Т. Е., Периханова Е. В., Лукин В. В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 5. С. 513.
2. Локтева Е. С., Климова Т. Е., Лукин В. В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 6. С. 587.
3. Imai H., Nishiguchi T., Fucuzumi K. // J. Organ. Chem. 1974. V. 39. P. 1622.
4. Lunin V. V., Khan A. Z. // J. Molec. Catalysis. 1984. V. 25. P. 317.
5. Vaska L., Dilurio D. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 4989.
6. Kaesz H. D., Saillanet R. B. // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 231.
7. Barid M. S., Nyman C. V., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. A. 1974. V. 398. P. 1622.
8. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 1711.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет

Поступила в редакцию
21.X.1987

УДК 541.183.1

© 1990 г.

*Лукин В. В., Четина О. В.***ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИД — ОКСИД НА АБСОРБЦИЮ ВОДОРОДА**

Обнаружено активирующее действие оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 на абсорбцию водорода интерметаллидами Zr с Ni, Co и Cr в интервале 20–190°С. Показано, что суть активации интерметаллидов состоит в изменении структуры и состава их поверхности в результате протекания окислительно-восстановительных процессов с участием гидроксидных групп оксидов.

Известно, что при контакте с воздухом в нормальных условиях на поверхности гидридообразующих металлов и интерметаллидов образуется защитная оксидная пленка, которая препятствует абсорбции водорода при температурах ниже 400°С [1], причем скорость процесса, как правило, лимитируется диссоциацией молекул H_2 или проникновением H-атомов сквозь пленку оксидов [2]. Напыление на поверхность островков или монослоев Ni, Pd или Fe снижает энергию активации диссоциативной адсорбции водорода, что существенно активирует абсорбцию при комнатной температуре [1, 2]. Введение же указанных выше металлов в состав интерметаллида не всегда приводит к активации абсорбционных процессов, так как поверхностная оксидная пленка формируется преимущественно из элементов интерметаллида, обладающих большим сродством к кислороду, и концентрация металла VIII группы на поверхности оказывается недостаточной. Однако состав поверхности может быть изменен путем окислительно-восстановительной обработки интерметаллида при повышенной температуре и существенно зависит от условий обработки [3].

В данной работе изучалась возможность активации абсорбции водорода гидридообразующими интерметаллидами Zr в интервале температур 20–190°С под действием традиционных металланесенных катализаторов, содержащих металлы VIII группы, а также путем изменения состава и структуры поверхности интерметаллида в результате окислительно-восстановительной обработки в разных условиях.

Экспериментальная часть

Катализаторы Pt/ γ - Al_2O_3 и Pt/ SiO_2 готовили методом пропитки с применением водного раствора платинохлористоводородной кислоты. Катализатор Ni/ ZrO_2 был приготовлен методом соосаждения с использованием водных растворов азотнокислых солей и гидроксида натрия. Нанесенные металлы восстанавливали в токе водорода при температуре 400°С в течение 2 ч.

Интерметаллиды состава ZrNi, ZrCo, ZrCr₂ и ZrCr₂Ni_{0,1} были приготовлены по общей методике [4]. Абсорбцию водорода изучали в установке проточного типа при 20–190°С. В кварцевый реактор помещали тщательно перемешанную смесь 0,3–1,0 г катализатора с размером частиц 0,25–0,50 мм и 1–3 г гидрида интерметаллида с размером частиц 0,11–0,25 мм. Смесь прогревали в токе H_2 в течение 1 ч при температуре 500°С до практически полного удаления водорода из гидрида, а затем охлаждали

дали до температуры опыта. Далее в реактор подавали со скоростью 20 мл/мин арго-водородную смесь, содержащую ~8 мол.% H_2 , так что скорость подачи водорода составляла 1,5 мл/мин. Концентрацию водорода в газовом потоке регистрировали с помощью детектора теплопроводности. Скорость абсорбции водорода рассчитывали по разности концентраций H_2 на входе и на выходе из реактора. Содержание водорода в используемых газах, аргоне и водороде, не превышало 0,006 и 0,01 мол.% соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-2 с кобальтовым анодом.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показано изменение во времени скорости абсорбции водорода при 190°С самим интерметаллидом $ZrNi$, а также интерметаллидом в смеси с металланесными катализаторами различного состава. Как следует из рисунка, исходный образец поглощает водород очень медленно, так как его поверхность, по данным предыдущих исследований [3],

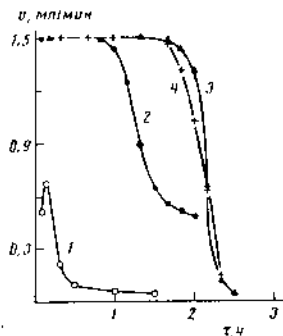


Рис. 1

Рис. 1. Изменение скорости абсорбции водорода интерметаллидом $ZrNi$ без катализатора (1), а также в смеси с Pt/SiO_2 (2), Ni/ZrO_2 (3), Pt/Al_2O_3 (4) при 190°С

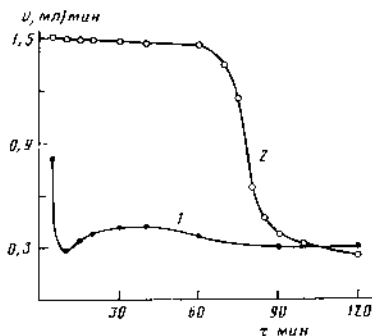


Рис. 2

Рис. 2. Изменение скорости абсорбции водорода интерметаллидом $ZrCo$ без катализатора (1) и в смеси с Pt/Al_2O_3 (2) при 190°С

покрыта слоем нестехиометрического оксида ZrO_{2-x} , содержащим небольшое количество никеля (атомное отношение Ni/Zr равно 0,5). В присутствии катализаторов Pt/Al_2O_3 и Ni/ZrO_2 в течение 2 ч наблюдается полное удаление H_2 из газового потока. При этом скорость абсорбции водорода интерметаллидом сохраняется равной скорости подачи водорода в систему до тех пор, пока гидрид не достигнет состава $ZrNiH_{0,8}$, отвечающего максимально возможному содержанию водорода в этих условиях [4], а затем резко снижается. В смеси с катализатором Pt/SiO_2 , очевидно, только часть образца интерметаллида абсорбирует водород со скоростью, равной скорости поступления водорода в реактор.

При температурах 20 и 100°С образец интерметаллида $ZrNi$ в присутствии катализаторов Pt/Al_2O_3 и Ni/ZrO_2 полностью поглощает водород из газового потока в течение 5 ч (табл. 1), насыщаясь при этом до состава $ZrNiH_{2,4}$.

Заметное влияние алюмоплатинового катализатора на скорость абсорбции водорода интерметаллидами циркония при 190°С наблюдается

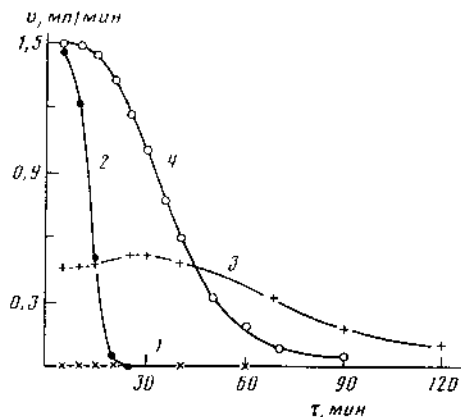


Рис. 3. Изменение скорости абсорбции водорода интерметаллидами $ZrCr_2$ (1) и $ZrCr_2Ni_{0,1}$ (2) без катализатора и их смесью с Pt/Al_2O_3 (3, 4 соответственно) при $190^\circ C$

также на примере $ZrCo$ (рис. 2), $ZrCr_2$ и $ZrCr_2Ni_{0,1}$ (рис. 3), причем как в присутствии, так и в отсутствие катализатора с более высокой скоростью поглощают водород интерметаллиды, в состав которых входит металл VIII группы.

На основании полученных данных можно было предположить, что роль металланесенного катализатора состоит в активации водорода путем диссоциации на Ni или Pt и переносе активированного атомарного водорода к интерметаллиду по поверхности носителя посредством спиллера водорода. Наличие металла VIII группы в составе интерметаллида способствует проникновению активированного водорода через оксидную пленку. Однако оказалось, что воздействие алюмоплатинового катализатора на абсорбцию водорода $ZrNi$ не изменяется при уменьшении содержания Pt в катализаторе от 2,0 до 0,01 масс.%. Более того, аналогичное действие на интерметаллиды оказывают и сами оксиды (табл. 2). В табл. 2 приняты следующие обозначения: v_{max} — максимальная скорость абсорбции H_2 , мл/мин; τ_k — время поглощения H_2 с максимальной скоростью, ч; I — ($ZrNi + Al_2O_3$), Ar; II — ($ZrNi + ZrO_2$), Ar; III — ($ZrCr_2 + Al_2O_3$), Ar; IV — $ZrNi(Ar) + Al_2O_3$, V — $ZrCr_2(Ar) + Al_2O_3$, VI — ($ZrNi + Al_2O_3$), Ar, воздух; VII — ($ZrCr_2 + Al_2O_3$), Ar, воздух. Обработка аргоном производилась при $500^\circ C$, контакт с воздухом при $20^\circ C$.

Последующие эксперименты показали, что активация интерметаллидов $ZrNi$ и $ZrCr_2$ в присутствии как оксидов, так и металланесенных катализаторов происходит на стадии высокотемпературной ($500^\circ C$) обработки в токе Ar. В процессе обработки цвет интерметаллидов изменяется от серебристо-серого до темно-серого или черного, а $ZrNi$ приобретает ферромагнитные свойства. Аналогичная обработка смеси оксида алюминия с порошком Ti не приводит к ускорению абсорбционных процессов, хотя порошок Ti после обработки приобретает окраску, характерную для оксидов титана.

Необходимо отметить, что интерметаллид $ZrCr_2$, активированный оксидом Al_2O_3 при температуре $500^\circ C$, полностью утрачивает способность

Таблица 1

Абсорбция водорода интерметаллидом ZrNi в присутствии катализаторов при 20 и 100° С

Катализатор	t, °С	Скорость абсорбции H ₂ , мл/мин, через		
		1 ч	3 ч	5 ч
Pt/Al ₂ O ₃	20	1,5	1,5	0,9
Pt/Al ₂ O ₃	100	1,5	1,5	1,4
Ni/ZrO ₂	20	1,5	1,5	1,3

Таблица 2

Адсорбция водорода интерметаллидами ZrNi и ZrCr₂ в присутствии Al₂O₃ и ZrO₂ (см. текст)

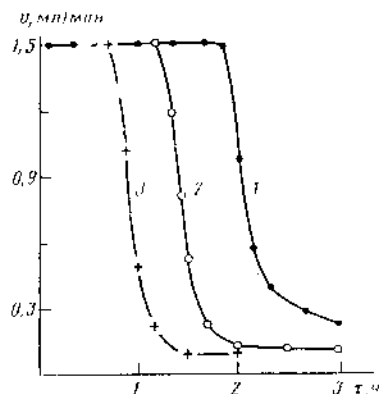
Условия	t, °С	v _{max}	τ _м	Условия	t, °С	v _{max}	τ _м
I	20	1,5	5	IV	190	0,2	0,5
I	100	1,5	5	V	190	0	0
I	190	1,5	2	VI	20	0	0
II	20	1,5	5	VI	100	0,9	1
II	190	1,5	2	VI	190	1,4	1
III	190	0,7	0,5	VII	190	0	0

поглощать водород в интервале 20–190° С после контакта с воздухом при 20° С. Интерметаллид ZrNi после аналогичной обработки и контакта с воздухом абсорбирует водород лишь при температуре выше 100° С, причем скорость абсорбции несколько ниже по сравнению со свежерактивированным образцом (табл. 2).

Полученные результаты позволили предположить, что вода, образующаяся при дегидроксилировании оксидов в условиях высокотемпературной обработки в инертном газе [5], воздействует на поверхность интерметаллида по механизму коррозии водяным паром, который включает диссоциацию пара на поверхности интерметаллида и диффузию кислорода по анионным вакансиям через оксидную пленку к границе раздела металл – оксид [6]. Селективное окисление Zr, характерное для интерметаллида ZrNi, а также для ZrCr₂ при низком парциальном давлении кислорода [6], ведет к росту оксидной пленки и возникновению в ней дополнительных напряжений. Это вызывает растрескивание пленки и выход на поверхность подокалинного слоя, обогащенного Ni или Cr, которые, очевидно, и являются активными центрами низкотемпературной абсорбции водорода.

Таким образом, суть активации интерметаллидов состоит в изменении структуры и состава их поверхности в результате протекания окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода гидроксидных групп оксидов. В связи с этим представляла интерес возможность активации интерметаллидов в аналогичных условиях кислородом или водяным паром газовой фазы при их невысоком парциальном давлении. Проведенные на примере ZrNi эксперименты показали, что вследствие высокой скорости окисления в этих условиях создается градиент концентрации окислителя по слою интерметаллида. Поэтому часть образца подвергается глубокому окислению с полным разрушением интерметал-

Рис. 4. Абсорбция водорода смесью ZrNi с Al₂O₃ при 190° С на втором (1), шестом (2) и десятом (3) абсорбционно-десорбционных циклах



лической фазы и утратой абсорбционной способности, а остальная часть образца интерметаллида остается без изменений, так как окислитель не достигает ее.

Многочисленное повторение цикла абсорбции водорода интерметаллидом ZrNi при 190° С и десорбции при 500° С в присутствии Al₂O₃ приводит к постепенному снижению объема абсорбируемого водорода при сохранении высокой скорости абсорбции (рис. 4). Рентгенофазовый анализ образцов показал, что это связано с постепенным изменением от цикла к циклу соотношения оксидной и интерметаллической фаз.

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что интерметаллиды Zr с Ni, Co или Cr, способные легко абсорбировать водород в интервале температур 20–190° С, можно получить путем воздействия окислителя в определенных условиях на их поверхность. Использование для этой цели в качестве источника кислорода гидроксидных групп оксидов Al, или Zr позволяет подавать равномерно по слою образца интерметаллида оптимальное количество окислителя, необходимое для активации поверхности без существенного разрушения интерметаллической фазы.

Список литературы

1. Fromm E., Uchida U. // J. Less-Com. Met. 1987. V. 131. P. 1.
2. Uchida U., Fromm E. // Ibid. 1987. V. 131. P. 125.
3. Nefedov V. I., Lunin V. V., Chul'kov N. G. // Surf. Interface Anal. 1980. V. 2. № 6. P. 207.
4. Libowitz G. G., Hayes H. F., Gibb T. R. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 1. P. 76.
5. Dirksen F. // CHEMSA. 1983. V. 9. № 7. P. 122.
6. Tolksdorf E. // Corros. Sci. 1974. V. 14. № 10. P. 565.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.XII.1989

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

УДК 66.094.172 : [541.412 : 681 : 39]

© 1990 г.

К. А. Маноян, В. В. Кислев, Г. В. Воронина,
Л. В. Воронова, В. В. Лукин

ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИД $ZrNiH_2$

В работе исследовано влияние состава каталитических композиций $ZrNiH_2$ — бемит — талюм на их механическую прочность, активность и селективность в процессе взаимодействия толуола с водородом. Установлено, что механическая прочность катализаторов снижается при увеличении содержания гидрида $ZrNiH_2$ за счет окисления его водой, выделяющейся из носителя на стадии прокаливания. Для повышения механической прочности рекомендовано использовать предварительно активированный гидрид в количестве, не превышающем 30% от массы катализатора. Увеличение доли бемита в составе носителя приводит к повышению удельной активности образцов в реакции гидрирования толуола (443 К) и не влияет на активность и селективность в реакции гидродеметилирования (563 К). Для приготовления катализатора с высокой удельной активностью и достаточно высокой механической прочностью в составе носителя соотношение бемит : талюм должно находиться в пределах от 40 : 60 до 60 : 40.

Интерес исследователей к созданию новых высокоактивных катализаторов гидрирования обусловлен необходимостью углубления переработки нефти, создания селективных процессов переработки углеводородного сырья.

К таким катализаторам относятся гидриды интерметаллических соединений. Один из них $ZrNiH_2$; он зарекомендовал себя как активный и устойчивый к закоксуыванию катализатор гидрирования ароматических углеводородов [1]. Каталитически активная фаза (металлический никель) образуется в ходе окислительно-восстановительной обработки (ОВО) [2]. В результате ОВО частицы гидрида самопроизвольно измельчаются, а удельная поверхность возрастает от ~1 до 10 м²/г. Для повышения механической прочности были предприняты попытки нанести $ZrNiH_2$ на такие традиционные носители, как Al_2O_3 , SiO_2 [3]. Однако механическая прочность этих систем не превышала 5–10 кг/см².

Цель работы — исследование гидрирования толуола на новых композиционных катализаторах на основе $ZrNiH_2$, где в качестве носителя используется талюм — высокопрочный цемент, смесь ди- и моноалюминатов кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрид $ZrNiH_2$ получали по методике [4]. В качестве носителя использовали талюм (ТУ-6-03-339-78) состава $CaAl_2O_4 : CaAl_2O_7 = 1 : 4$. В качестве композиционной добавки применяли смесь бемит — псевдобемит (п/о «Ангарскинефтеоргсинтез»), далее в тексте обозначенную просто «бемит».

Каталитические композиции готовили по следующей методике. Исходные вещества, измельченные до размера частиц <0,05 мм, смешивали в присутствии влаги и формовали методом экструзии. Экструдаты размером 3×3 мм выдерживали на воздухе в течение 5 сут и подвергали гидротермальной обработке (ГТО) при 373 К 4 ч, далее сушили на воздухе при 393 К 3 ч и прокаливали в токе водорода при 653 К 4 ч.

Опыты проводили в реакторе проточного типа. Навеску катализатора 0,1 мг предварительно измельчали до фракционного состава 0,08–0,16 мм.

Влияние количества гидрида $ZrNiH_x$ на физико-химические и каталитические свойства композиций

Номер образца	$ZrNiH_x$, мас. %	Ni, мас. %	I_{Ni} , Å	$A_{уд}$, г/г·ч	$P_{мех}$, кг/см ²
1	15	2,6	120	10,88	30,5
2	25	5,6	150	7,57	18,0
3	40	8,6	170	3,63	10,5
4	50	10,9	180	4,90	5,0

Примечание. $A_{уд}$ — удельная активность, рассчитанная на 1 г металлического Ni. Для табл. 1, 2 I_{Ni} — размер кристаллитов Ni (по данным РФА); $P_{мех}$ — механическая прочность катализатора.

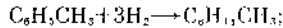
Подачу углеводорода осуществляли барботажным способом в токе водорода. Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно-ионизационным детектором.

Количество металлического никеля в образцах получали по величине парамагнитности на вибрационном магнитометре [5]. Механическую прочность катализатора определяли после прокаливании в токе водорода методом раздавливания экструдатов [6]. Рентгенофазный анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-2 с медным катодом, дериватографический анализ чистого носителя для катализаторов — на приборе Q-1500 D. Удельную поверхность образцов измеряли по низкотемпературной адсорбции криптона.

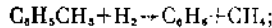
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были приготовлены ряд катализаторов (табл. 1), в которых изменяли содержание гидрида $ZrNiH_x$, а состав носителя оставался постоянным (соотношение бемит : талом = 40 : 60). Все образцы проявляли активность в превращениях толуола с водородом. В зависимости от температуры протекали следующие реакции:

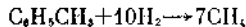
1) гидрирование толуола (максимальную активность наблюдали при 448 К)



2) гидрометилирование (максимальную активность наблюдали при 563 К)



и гидрокрекинг (при температуре >553 К)

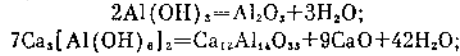


Согласно работе [4], процесс протекает аналогично и на гидриде $ZrNiH_x$ после окислительно-восстановительной обработки, которую проводят последовательно в токе воздуха и водорода. Следовательно, в нашем случае на одной из стадий приготовления катализаторов происходит активация гидрида $ZrNiH_x$ и должна образовываться фаза металлического Ni.

Действительно, данные РФА показали, что в составе всех образцов после ГТО присутствовали фазы гидроалюмината кальция $Ca_2[Al(OH)_6]_2$, гидрата $Al(OH)_3$, гидрида $ZrNiH_x$, а после прокаливании в токе водорода — фазы $Ca_{12}Al_4O_{22}$, металлического Ni, ZrO_2 (тетрагональная модификация), $\gamma-Al_2O_3$ и гидрида $ZrNiH_x$. Магнитные измерения показали отсутствие ферромагнитной фазы на стадии ГТО и появление ее на стадии прокаливании, что подтверждает присутствие металлического Ni. Это может быть связано с окислительным разложением гидрида $ZrNiH_x$, сопровож-

дающимся селективным окислением циркония и накоплением в поверхностном слое металлического никеля. Ввиду того что процесс прокаливания происходит в среде водорода, в роли окислителя может выступать только вода, выделяющаяся при дегидратации фаз, входящих в состав носителя.

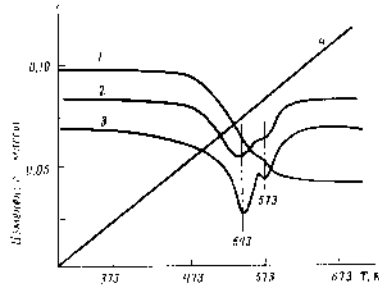
На рис. 1 приведены результаты дериватографического анализа образца, соответствующего по составу носителю № 1—4 (бемит : таллум = 3 : 7). Из рис. 1 видно, что при температурах 543 и 578 К уменьшается масса образца, поглощается тепло. Очевидно, протекают следующие реакции:



Суммарное количество выделившейся воды составляет ~25 мас. % от начальной навески образца.

Благодаря тому что металлический Ni образуется уже в процессе приготовления катализаторов, они не требуют специальной активации, как в

Рис. 1. Дериватографический анализ образца носителя (бемит : таллум = 3 : 7). 1 — термогравиметрия; 2 — дифференциальная термогравиметрия; 3 — дифференциальный термический анализ; 4 — температура



случае чистого гидрида ZrNiH_x [2]. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением доли гидрида в составе катализаторов удельная активность снижается. Это, по-видимому, связано с увеличением концентрации Ni (от 2,6 мас. % для образца № 1 до 10,9 мас. % для образца № 4), что приводит к ускорению процесса агрегации частиц в процессе прокаливания и, следовательно, к укрупнению кристаллитов Ni (от 120 до 180 Å).

Прочность катализаторов в процессе ГТО увеличивается от 2—7 до 100—150 кг/см². Из [7] известно, что прочность таллума в ходе прокаливания повышается. Однако в нашем случае после прокаливания прочность композиций снижается, причем, чем больше доля гидрида ZrNiH_x в составе катализаторов, тем больше наблюдаемое уменьшение прочности. Это может быть связано с тем, что при селективном окислении Zr до ZrO_2 увеличивается удельный объем частиц гидрида, создается сильное внутреннее давление в экструдате, образуются микротрещины, прочность катализатора снижается. Чтобы избежать этот нежелательный процесс, было проведено окисление гидрида ZrNiH_x до внесения его в состав композиций. Предварительно проведенные исследования показали, что в случае использования гидрида, окисленного при 573 К в течение 7 ч, полученные катализаторы наиболее активны в реакции гидрирования толуола, а их прочность снижается после прокаливания в наименьшей степени. Для дальнейших исследований использовали именно такой гидрид.

С целью выяснения роли носителя в исследуемых композициях приготовлены образцы с одинаковым количеством гидрида ZrNiH_x (активированный — 30%, но с различным соотношением бемит : таллум, табл. 2).

Механическая прочность катализаторов № 6—9 выше, чем для образца № 2, близкого по количеству гидрида в составе, однако по-прежнему

Влияние состава носителя на физико-химические свойства каталитических композиций

Номер образца	Соотношение бемит : талом в носителе	Ni, %	L_{Ni} , Å	P_{Mex} , кг·см ²	$S_{уд}^*$, м ² /г
5**	—	6,3	120	—	—
6	0 : 100	6,6	200	58,5	14
7	20 : 80	5,3	200	40,5	12
8	40 : 60	7,3	180	33,0	84
9	60 : 40	8,8	160	25,0	102
10	80 : 20	8,2	140	10,5	101

* $S_{уд}$ — удельная поверхность катализаторов.

** Смесь $ZrNiH_x$ (активированный) — 30%, кварц — 70%.

после прокаливания прочность снижается. Сооставление количества металлического Ni в образцах № 5 и 6–10 свидетельствует о том, что в ходе прокаливания, вероятно, происходит дальнейшее разложение гидрида $ZrNiH_x$, что приводит к указанному выше эффекту.

Активность катализаторов оценивали в изотермическом режиме в реакциях гидрирования (448 К) и гидродеметилирования (563 К) толуола.

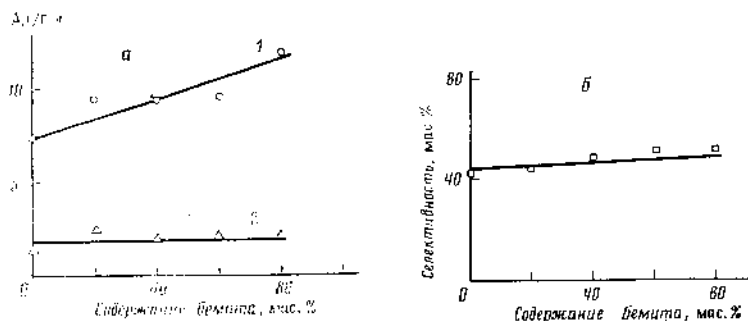


Рис. 2. Зависимость удельной активности (A) катализаторов, содержащих 30% $ZrNiH_x$ (a), и селективности в процессе гидродеметилирования (b) от доли бемита в составе носителя.

a — реакция: 1 — гидрирования (448 К); 2 — гидродеметилирования (563 К); b — реакция гидродеметилирования (563 К)

В первом случае удельная активность возрастает при увеличении в составе катализатора доли бемита (рис. 2, a , кривая 1) симбатно увеличению количества и уменьшению размера кристаллитов металлического Ni. На величину активности, очевидно, оказывает влияние удельная поверхность катализаторов, которая возрастает при увеличении доли бемита в составе носителя. Поскольку измерить удельную поверхность металлического Ni в катализаторах традиционным способом по количеству сорбируемого водорода не представлялось возможным, так как присутствующий в катализаторах $ZrNiH_x$ способен к сорбции водорода, можно предположить, что в катализаторах с низкой удельной поверхностью (например, № 6) определенная часть каталитически активной фазы Ni не доступна для адсорбции реагирующих молекул.

Во втором случае величина удельной активности практически не изменяется (рис. 2, a , кривая 2), что в принципе согласуется с известными данными о структурной нечувствительности подобных реакций. Данные,

представленные на рис. 2, б, свидетельствуют о том, что селективность процесса гидрометаллирования при 563 К изменяется незначительно и, по-видимому, реакция протекает только на активных центрах металлического Ni, а носитель не оказывает существенного влияния на каталитические свойства композиций.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что высокоактивный и прочный катализатор гидрогенизационных процессов должен содержать предварительно активированный гидрид $ZrNiH_2$ (не более 30%) и носитель, состоящий из бемита и талюма в соотношении от 40 : 60 и 60 : 40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луник В. В., Рахмимов Б. Ю., Эриванская Л. А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе переходных металлов IV группы в превращениях ароматических углеводородов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1251.
2. Чернавский П. А., Добросердова Н. Б., Кузнецова Н. Н. и др. Влияние условий окислительно-восстановительной обработки на состав поверхности и каталитические свойства гидрида $ZrNi$ в гидрировании гексена-1 // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1124.
3. Балабушевич А. Г., Дубинка Н. А., Агаронки П. К. и др. Разработка каталитических систем для процесса метанирования оксидов углерода высоких концентраций // Вопр. атомной науки и техники. Сер. атомно-водородная энергетика и технология. 1985. Т. 20. № 1. С. 72.
4. Libjwitz G. G., Maue H. F., Gibb T. R. P. The system zirconium-nickel and hydrogen // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 62. P. 76.
5. Киселев В. В., Чернавский П. А., Луник В. В. Вибрационный магнитометр для исследования влияния реакционной среды на свойства катализаторов // Журн. физ. химии. 1987. Т. 296. № 3. С. 280.
6. Радченко С. Д., Нефедов Б. К., Алиев Ф. Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 224 с.
7. Греченко А. Н., Голосман Е. З., Контюрович С. И. Особенности структурообразования смешанных цементосодержащих катализаторов на стадии прокаливания // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т. 19. № 9. С. 1576.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.01.90

УДК 541.128.3-546.74:824-542.93:944.7:547.412

ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ 1,1,2-ТРИХЛОР-1,2,2-ТРИФТОРЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ $TiNiH_x$

© 1995 г. Н. Н. Кузнецова, Е. С. Локтева, В. В. Луниц, С. Л. Юдина

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Поступила в редакцию 04.02.94 г.

Обработкой гидридов Ti-Ni-H концентрированной соляной кислотой приготовлены нанесенные катализаторы Ni/TiO₂, испытанные в гидродехлорировании 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (фреона R-113) с образованием хлортрифторэтилена. В зависимости от условий обработки получены образцы с различной удельной поверхностью и содержанием никеля. Максимальной активностью и стабильностью обладал катализатор с содержанием никеля 8,3% и $S_{вн} = 289 \text{ м}^2/\text{г}$. Обсуждается влияние эффекта сильного взаимодействия металл-носитель на активность исследованных катализаторов в гидродехлорировании.

Принятые в последнее время международные соглашения по защите озонового слоя Земли определили необходимость переработки накопленных запасов озоноопасных фреонов, таких как 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113), в менее хлорированные, озонобезопасные фреоны.

Для эффективного проведения каталитического гидродехлорирования органических молекул требуются катализаторы и условия, позволяющие активировать водород в форме H⁺ [1]. Так, мягкое гидродехлорирование полициклических хлорпроизводных углеводородов без деструкции трехчленного цикла протекает в присутствии никелевых катализаторов на основных носителях [2]. В [3 - 5] катализаторы - переходные металлы на оксидных носителях, применяли для гидродехлорирования фреона R-113. В [3] отмечается, что на Ni/TiO₂ и Co/TiO₂ при 300 - 350°C протекает гидродехлорирование R-113 до C₂F₂Cl.

В [6] был предложен принципиально новый метод получения и модифицирования оксидов циркония и титана путем взаимодействия систем Zr-Ni-H и Ti-Ni-H с минеральными кислотами. Варьируя условия обработки и состав исходного гидрида, можно регулировать содержание никеля в таких системах и оказывать направленное воздействие на их активность и селективность. Таким образом были приготовлены активные нанесенные (Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂) катализаторы скелетной изомеризации и дегидрирования углеводородов [6 - 8]. В реакциях гидродехлорирования эти катализаторы ранее не испытывали.

Настоящая статья посвящена изучению активности катализаторов Ni/TiO₂, приготовленных обработкой гидридов интерметаллидов TiNi и Ti₂Ni соляной кислотой, в гидродехлорировании R-113.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление катализаторов

Навеску (1,5 г) TiNi_{0,66} или Ti₂NiH₂ обрабатывали избытком концентрированной соляной кислоты, затем осаждали 34%-ным раствором аммиака при определенном pH, сушили на воздухе в течение суток и прокачивали 4 ч при температуре 450°C. Характеристики полученных образцов приведены в таблице.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CoK_α-излучение). Удельную поверхность ($S_{вн}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции криптона по уравнению БЭТ. Содержание водорода в гидридах определяли методом вакуумной термоэкстракции. Магнитные измерения осуществляли на вибрационном магнитометре по методике [9]. Для изучения состояния поверхности в процессе высокотемпературного восстановления NiO/TiO₂ использовали метод термопрограммированной десорбции (ТПД) водорода. Источником водорода служил гидрид LaNiH₅ [10].

Каталитические превращения изучали в проточной установке с непрерывным и импульсным способом подачи реагента, газ-носитель H₂.

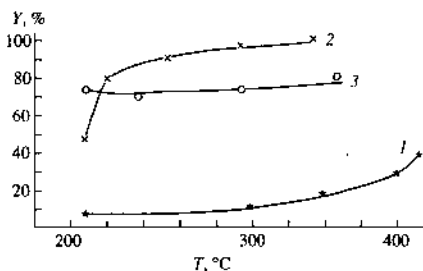


Рис. 1. Конверсия $C_2F_2Cl_2$ в импульсной установке в присутствии никель-титановых катализаторов, приготовленных из гидридов $TiNiH_x$; номера кривых соответствуют номерам образцов.

Навеска катализатора составляла 0.1 г, величина импульса 0.76 - 1.52 мг, скорость подачи R-113 при непрерывном способе подачи 7.2 мл/ч. Перед проведением реакции катализатор восстанавливали 1 ч в токе H_2 при 350°C. Продукты анализировали хроматографически, детектор по теплопроводности, колонка 2 м, неподвижная фаза полисорб, газ-носитель H_2 . Хромато-масс-спектроскопический анализ осуществляли на приборе FINIGAN-MAT PTD-800, колонка 0.5 м, неподвижная фаза DB-1701.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

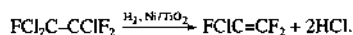
Результаты РФА, приведенные в таблице, показывают, что образцы 1 - 3 до восстановления содержат, в основном, фазы NiO и TiO_2 (анатаз) и по фазовому составу аналогичны катализаторам, полученным осаждением [11].

Характеристики образцов Ni/TiO_2 , полученных из $Ti-Ni-H_x$ ($x = 0.66 - 2.1$)

Номер образца	Исходный гидрид	рН	$S_{уд}$, m^2/g		[Ni], мас. %	Фазовый состав после обработки
			исходный гидрид	после обработки		
1	$TiNiH_{0.66}$	2	0.3	70	0.3	$TiNi$, NiO , TiO_2 (анатаз), $NiTiO_3$
2	$Ti_2NiH_{2.1}$	6	0.5	289	8.3	TiO_2 (анатаз), NiO , $NiTiO_3$
3	$Ti_2NiH_{2.1}$	8	0.5	105	21.0	То же

Удельная поверхность образца 2, полученного из гидрида $Ti_2NiH_{2.1}$ ($289 m^2/g$), в ~2 раза больше, чем у катализаторов, полученных осаждением [11]. На величину $S_{уд}$ и содержание Ni заметно влияет состав исходного гидрида и рН осаждения. Известно, что оптимальные условия приготовления оксидных соосажденных катализаторов следующие: рН осаждения 6 - 7, температура прокаливания 400 - 450°C, время прокаливания 4 ч [11]. И в нашем случае образец с наиболее развитой поверхностью (образец 2) был получен из $Ti_2NiH_{2.1}$ осаждением при рН 6. Максимальное количество Ni наблюдается в образце 3, осажденном при рН 8, поскольку в щелочной среде легко образуются аммиачные комплексы Ni, имеющие высокую адсорбционную способность.

В присутствии всех изученных катализаторов в интервале температур 200 - 400°C протекает дехлорирование R-113 с образованием хлортрифторэтилена по реакции:



Масс-спектр основного продукта совпадает с эталонным для хлортрифторэтилена (M^+ : 116(100), 97(30), 85(25)).

Кроме хлортрифторэтилена на хроматограмме обнаруживаются еще два неидентифицированных продукта большей молекулярной массы, в сумме составляющие от 3 до 7%, независимо от общей степени превращения.

В [4] отмечается, что в присутствии нанесенного катализатора Ni/TiO_2 хлортрифторэтилен образуется при $T > 300^\circ C$. Как видно из рис. 1, степень превращения R-113 (Y) на катализаторах 2 и 3 уже при 210°C составляет 45 и 73% соответственно.

Активность образца 1 невелика, при 200 - 300°C $Y = 5 - 10\%$, Y несколько возрастает при $T > 300^\circ C$, однако даже при 390°C не превышает 33% (рис. 1).

Из рис. 1 также видно, что при низких температурах катализатор 3, имеющий меньшую поверхность и высокое содержание Ni, активнее катализатора 2 с большей поверхностью и меньшим содержанием Ni (Y при 210°C составляет 73 и 45% соответственно). При повышении температуры активность катализатора 2 увеличивается, и при 340°C степень превращения R-113 Y составляет 98%. Активность катализатора 3 в интервале температур 200 - 350°C практически постоянна. Такое различие между катализаторами 2 и 3 может быть вызвано, по нашему мнению, проявлением эффекта сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН) в восстановленной системе Ni/TiO_2 .

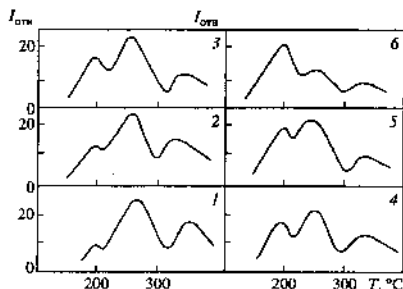


Рис. 2. Спектры ТПД водорода с образца 2. 1 - 6 - номера циклов нагревание-охлаждение ($I_{отн}$ - относительная интенсивность сигнала катарометра).

Как было установлено в [12], количество хемосорбированного на Ni/TiO₂ водорода много меньше того количества, которое должно хемосорбироваться на кристаллитах Ni данного размера при почти полной степени восстановления. Например, для восстановленного образца 9,2% Ni/TiO₂ (степень восстановления 73%) рассчитанный размер кристаллитов Ni составляет 120 Å (по данным РФА), 1500 Å (по хемосорбции H₂) и 700 Å (по хемосорбции O₂). Причиной такого явления авторы считают блокирование поверхностных кристаллитов Ni пленкой TiO₂, причем чем меньше размер кристаллитов Ni, тем больше степень их покрытия TiO₂. В восстановленном при 350°C образце поверхность образована фазой титаната никеля Ni₃P_{1-y}O₂, а повышение температуры восстановления до 500°C ведет к разрушению этой фазы с образованием крупных кристаллитов Ni в матрице TiO₂. Полученные нами данные по ТПД образца 2 свидетельствуют о том, что для нанесенных катализаторов, синтезированных путем разложения гидридов интерметаллидов, справедливы те же закономерности. Действительно, вначале спектр ТПД содержит три пика с максимумами при 180, 238 и 363°C. Затем происходит монотонное взмещение спектра (рис. 2), пик с максимумом при 180°C заметно увеличивается от первого к шестому циклу (нагревание-охлаждение). После повторной окислительно-восстановительной обработки образца (окисление на воздухе при 400°C в течение 30 мин, восстановление в токе H₂ в течение 30 мин) спектр ТПД заметно

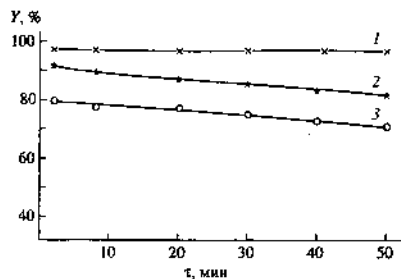


Рис. 3. Стабильность работы катализатора 2 в гидродехлорировании в импульсной установке при 310 (1), 270 (2) и 235°C (3).

отличается от первоначального - содержит единственный пик с максимумом при 212°C. Эти факты свидетельствуют о метастабильности поверхности полученного катализатора. Количество хемосорбированного водорода уменьшилось от 6.2×10^{-5} (для первого цикла) до 2.3×10^{-5} моль/г (для шестого цикла). Вероятно, это связано с экарированием кристаллитов Ni фазой TiO₂.

Аналогичные эффекты могут иметь место и при проведении реакции гидродехлорирования R-113, поскольку в реакционной системе в избытке присутствует водород, а температуры проведения реакции соответствуют температурам восстановления Ni и начала разложения фазы титаната никеля.

Активность образца 1 с низким содержанием Ni (размер кристаллитов Ni, 71 Å) до 320°C невелика, видимо, из-за того, что фаза TiO₂ покрывает активные никелевые центры, поэтому хемосорбция реагентов затруднена. Выше 320°C должно происходить увеличение размеров кристаллитов Ni [12], степень их покрытия носителем уменьшается и активность возрастает (рис. 1).

При низких температурах (210 - 230°C) более дисперсный ($d_{Ni} = 81$ Å) образец 3 активнее образца 2 ($d_{Ni} = 101$ Å). Однако при повышении температуры эффект СВМН сильнее проявляется для более дисперсного образца 3. Этим объясняется более быстрый рост активности образца 2 при повышении температуры реакции по сравнению с образцом 3.

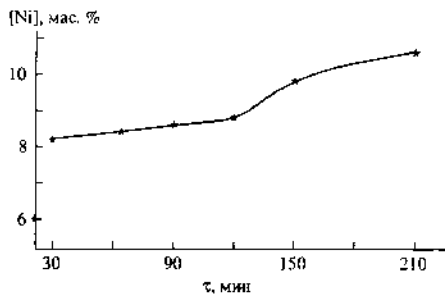


Рис. 4. Влияние времени восстановления на [Ni] в образце 2 (по магнитометрическим данным).

Как видно из рис. 3, для наиболее активного катализатора 2 при 310°C в течение по крайней мере 25 импульсов степень превращения R-113 практически постоянна. При более низких температурах (270°C и 235°C) происходит заметное снижение Y с увеличением числа импульсов. Видно, при $T > 300^\circ\text{C}$ в промежутке между импульсами происходит дополнительное восстановление активного компонента катализатора, что подтверждается ростом [Ni] при увеличении времени восстановления (рис. 4).

При непрерывном способе подачи R-113 для катализатора 2 в первые 10 мин наблюдается быстрое падение активности во времени (рис. 5); общая степень превращения (Y) уменьшается от 50 до 25% при 310°C, от 42 до 16% при 350°C, от 35 до 4% при 370°C. Также в течение первых минут резко изменяется селективность реакции. При 350°C после 35 с опыта при $Y = 30\%$ содержание $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ в катализате составляет 20%, причем оставшиеся 10% приходится на четыре более тяжелых продукта. Уже во второй пробе (10 мин опыта) в катализаторе имеется только один побочный продукт, содержание которого $\leq 1.5\%$ при $Y = 17\%$. Вероятно, в катализаторе присутствуют несколько типов активных центров, что косвенно подтверждается наличием трех десорбционных пиков на диаграммах ТПД (рис. 2). Некоторые из этих центров быстро и практически полностью теряют активность под действием выделяющегося при реакции HCl, другие сохраняют заметную активность. В дальнейшем катализатор работает стабильно в течение, по крайней мере, двух часов. После регенерации катализатора в токе H_2 при 350°C в течение 1 ч наблюдается аналогичная картина: увеличение активности при одновремен-

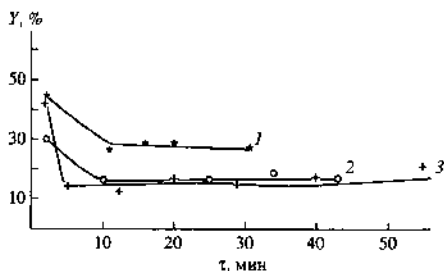


Рис. 5. Зависимость конверсии $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ в проточной системе с непрерывным способом подачи сырья $V = 4.1 \times 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ в присутствии катализатора 2 при 310 (1), 350 (2) и 350°C после регенерации (обработка H_2 , 1 ч, 350°C) (3).

ном снижении селективности в первые минуты, затем катализатор работает стабильно, причем Y и селективность близки к величинам, наблюдавшимся до регенерации. Следовательно, все типы активных центров легко восстанавливаются при обработке H_2 . Это позволяет исключить возможность отравления катализатора полихлортрифторэтиленом: для его образования требуется наличие перекисных катализаторов, а удаление полимера не может происходить с такой легкостью.

В условиях импульсной подачи при высоких температурах за время между двумя импульсами происходит гидроочистка активных центров в токе водорода, поэтому степень превращения существенно выше.

Таким образом, обработкой TiNiH_x концентрированной соляной кислотой получены нанесенные системы Ni/TiO_2 , удельная поверхность которых, в зависимости от величины поверхности исходного гидрида и условий приготовления, может быть существенно выше, чем у соосаженных никелевых катализаторов. Эти образцы проявили каталитическую активность в дехлорировании $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ до C_2ClF_3 . Максимальной активностью обладает катализатор с содержанием 8.3% Ni и удельной поверхностью 289 $\text{m}^2/\text{г}$. Он стабильно работает в течение нескольких часов как при непрерывном, так и при импульсном способе подачи реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луин В.В., Локтева Е.С. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 674.
2. Луин В.В., Локтева Е.С., Климова Т.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 5. С. 587.

3. *Yamada H., Imamura T., Ishihara T., Takita Y.* // *Секубай. Catalyст.* 1991. Т. 33. № 2. С. 161. РЖХим. 1991, 22Б4334.
4. *Takita I., Yamada H., Mizuhara I., Ishihara T.* // *Chem. Express.* 1990. V. 5. № 10. P. 785.
5. *Takita Y., Yamada H., Ishihara T., Mizuhara Y.* // *Ниппон Катаху Кайси. J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.* 1991. № 5. С. 584; РЖХим. 1990, 23И748.
6. *Кузнецова Н.Н., Бадина Е.Ю., Бойко С.Л., Лукин В.В.* // *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Тез. докл. II Всесоюз. совет.* Минск. 1989. С. 129.
7. *Лукин В.В., Бадина Е.Ю., Кузнецова Н.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 10. С. 2777.
8. *Афанасьев П.В., Лукин В.В., Шварцман С.Е.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 8. С. 2256.
9. *Галкин О.С., Захарова Н.Н., Лазарева Л.В.* // *Завод. лаб.* 1976. № 10. С. 1191.
10. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Киселев В.В., Лукин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 3. С. 441.
11. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* *Физико-химические основы приготовления оксидных катализаторов.* Новосибирск. Наука, 1978. С. 46.
12. *Слинкин А.А., Дулов А.А., Штиро Е.С. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 3. С. 694.

СПИСОК ВКЛЮЧЕННЫХ В СБОРНИК СТАТЕЙ В.В. ЛУНИНА

1. Лунин В.В., Бондарев Ю.М., Падурец Л.Н., Кондратьев С.И., Чертков А.А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе никеля в превращениях гексена-1. Доклады АН СССР 1975; 220(2): 383-385.
2. Лунин В.В., Дейнека В.И., Платэ А.Ф. Механизм гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов на гидридах переходных металлов. Доклады АН СССР 1976; 229(2): 353-356.
3. Лунин В.В. Перспективы применения гидридов переходных металлов в катализе. Известия АН СССР. Неорганические материалы 1978; 14(9): 1593-1597.
4. Лунин В.В., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. Каталитическая активность гидридов сплавов на основе переходных металлов IV группы в превращениях ароматических углеводородов. Известия АН СССР. Неорганические материалы 1978; 14(9): 1706-1709.
5. Лунин В.В., Нефедов В.И., Жумадилов Э.К., Рахамимов Б.Ю., Чернавский П.А. Влияние поверхностной сегрегации на каталитическую активность системы Zr-Ni-H. Доклады АН СССР 1978; 240(1): 114-116.
6. Криччик Г.С., Никитин Л.В., Лунин В.В., Чернавский П.А. Магнитооптическое исследование ферромагнитного никеля в поверхностном слое немагнитных соединений. Физика твердого тела 1979; 2: 599-602.
7. Лунин В.В., Асхабова Х.Н., Романовский Б.В. Новый способ осуществления каталитических реакций. Доклады АН СССР 1980; 250(4): 896-898.
8. Лунин В.В., Галафеев В.А., Спиридонова А.Б., Платэ А.Ф. Каталитические превращения соединений ряда пиридина на гидридах интерметаллидов переходных металлов на основе циркония и гафния. Нефтехимия 1980; 20(6): 881-886.
9. Лунин В.В., Нефедов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. Влияние поверхностного состава на каталитические свойства системы Zr-Ni-Cu-H. ЖФХ 1980; 54: 1853-1854.
10. Лунин В.В., Нефедов В.И., Чулков Н.Г. Зависимость состава поверхности интерметаллидов Zr-Ni от объемного состава и способа обработки. Металлофизика 1982; 4(3): 57-63.
11. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Рябченко П.В. Влияние кинетики термического разложения на фазовый состав гидридов на основе циркония. Доклады АН СССР 1982; 266(6): 128-131.
12. Фидлер Р., Чулков Н.Г., Соловецкий Ю.И., Лунин В.В., Нефедов В.И. Рентгеноэлектронное исследование поверхности катализаторов на основе гидридов ZrCoH_{2,88} и HfCoH_{2,88}. Поверхность. Физика, химия, механика 1983; 8: 49-51.

13. Лунин В.В., Крюков О.В., Савельев М.М., Липидус А.Л. Гидрирование окиси углерода на никельсодержащих катализаторах. Известия АН СССР, сер. Хим. 1983; 6: 1258-1262.

14. Лунин В.В., Крюков О.В., Кожинский С.О., Брук И.А., Савельев М.М., Липидус А.Л. Структура и свойства катализаторов на основе интерметаллидов и гидридов, содержащих Ni и Co, в гидрировании СО. Нефтехимия 1984; 24(2): 233-239.

15. Лунин В.В., Чулков Н.Г., Степанов Ю.П. Исследование гетерофазного H-D-обмена в системе ZrNi-H. Доклады АН СССР 1985; 280(4): 934- 937.

16. Лунин В.В., Колесникова С.В., Кузнецова Н.Н., Добросердова Н.Б., Голубев В.Б. Применение метода спиновой ловушки для исследования механизма каталитической гидрогенизации п-бензохинона. Доклады АН СССР 1985; 280(5): 1188-1193.

17. Чернавский П.А., Лунин В.В. Особенности кинетики выделения водорода при термической диссоциации гидрида ZrNiH_{2,8}. Кинетика и катализ 1985; 26(1): 232-235.

18. Рябченко П.В., Чернавский П.А., Цейтлин И.Л., Лунин В.В. Гидрирование углесодержащих материалов в присутствии катализаторов на основе гидридов интерметаллидов. Химия твердого топлива 1985; 3: 129-134.

19. Богдан В.И., Лунин В.В. Гидрирование хинонов и двухатомных фенолов на Pt- и Ni-содержащих катализаторах в жидкой фазе. Нефтехимия 1988; 28(3): 379-384.

20. Четина О.В., Лунин В.В., Исагулянц Г.В. Дегидрирование циклоалканов в присутствии интерметаллических акцепторов водорода. Нефтехимия 1988; 28(6): 757-763.

21. Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. Влияние окислительно-восстановительной обработки ZrNiH_{2,8} на термодесорбцию водорода и структуру оксидного слоя. Кинетика и катализ 1989; 30: С. 497-500.

22. Лунин В.В., Локтева Е.С. О механизме гидродеchlorирования циклопропановых производных в спиртово-щелочной среде в присутствии металлсодержащих катализаторов. Кинетика и катализ 1989; 30(3): 674-678.

23. Лунин В.В., Четина О.В. Влияние окислительно-восстановительных процессов в системе интерметаллид – оксид на абсорбцию водорода. Журнал физической химии 1990; 64(11): 3019-3023.

24. Мановян К.А., Киселев В.В., Воронина Г.В., Воронова Л.В., Лунин В.В. Гидрирование толуола на композиционных катализаторах, содержащих гидрид ZrNiH_x. Нефтехимия 1990; 30(5): 593-597.

25. Кузнецова Н.Н., Локтева Е.С., Лунин В.В., Юдина С.Л. Гидродеchlorирование 1,1,2-трихлор-1,1,2-трифторэтана в присутствии никелевого катализатора, полученного из TiNiH_x. Кинетика и катализ 1995; 36(1): 131-135.

Монография

Лунин В.В.

**ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ
НА ГИДРИДАХ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Избранные труды. Том 1

Формат 70x100 1/16

Гарнитура Times

Усл.-п. 11,62 л. Уч.-изд. 7,8 л.

Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Отпечатано в экспериментальной
цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 13.04.2025 № 19
и распространяется бесплатно