

Академик АН БССР Н. С. КОЗЛОВ, Г. М. СЕНЬКОВ,  
В. А. ПОЛИКАРПОВ, А. М. ДАВИДОВСКАЯ

## О ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И ПРИРОДОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ПРОМОТОРОВ АЛЮМОПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Редкоземельные элементы (р.з.э.) последнее время привлекают внимание многих исследователей в качестве катализаторов и как промоторы к различным катализаторам. Наиболее полно и во всем диапазоне каталитические свойства окислов р.з.э. были изучены А. А. Толстопятовой и академиком А. А. Балаандиным (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) в модельных реакциях дегидрогенизации тетралина, дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. На основании полученных результатов авторами показано, что энергии связей  $Q_{\text{Hk}}$ ,  $Q_{\text{ок}}$  и  $Q_{\text{ск}}$  заметно различаются для различных р.з.э. и принадлежат к числу периодических функций. Изменение происходит параллельно эффективным магнитным моментам  $\mu$  окислов р.з.э. Энергии связей  $Q_{\text{Hk}}$  и  $Q_{\text{ок}}$  изменяются симбатно, а  $Q_{\text{ск}}$  изменяется антибатно. В работах Х. М. Миначева с сотрудниками (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) при изучении кинетики превращения *n*-бутана и дегидрирования циклогексана также отмечается связь между активностью и энергиями активации окислов р.з.э. и магнитными моментами ионов лантаноидов. Активность окислов р.з.э. изменяется симбатно; значение энергии активации антибатно  $\mu$ . И. Е. Сосниной и Е. П. Денисовой (<sup>5</sup>) изучен весь ряд окислов р.з.э. в реакции кетонизации карбоновых кислот. Показано, что величины энергий активации кетонизации уксусной и масляной кислот на окислах р.з.э. изменяются антибатно магнитным моментам трехзарядных ионов р.з.э.

В настоящей работе было исследовано влияние добавок окислов р.з.э. к алюмоплатиновому катализатору в реакции дегидрирования циклогексана. Катализаторы готовили пропиткой промышленной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0,5 вес. % Pt) и нитратами р.з.э. (0,1 вес. % Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er и Yb). Оптимальная концентрация р.з.э. была нами определена раньше для иттрия в реакции дегидрирования циклогексана. Было приготовлено две серии катализаторов. Различие между сериями заключалось в условиях предварительной обработки. Перед опытом все образцы (обе серии) активировались в токе водорода при 300° в течение 4 час. Катализаторы второй серии предварительно подвергались термической обработке (прокалке) при 700° 6 час. в атмосфере воздуха.

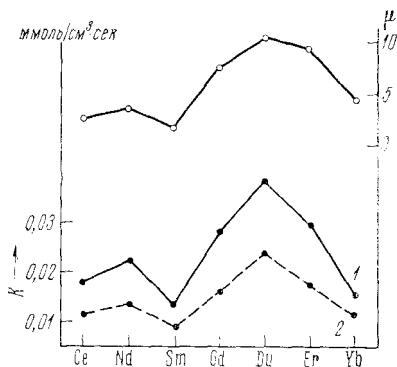
В каждом опыте брали одинаковое количество катализатора 1 мл (0,5891 г) фракции 0,5–1 мм. Катализатор смешивали с инертным разбавителем (молотый фарфор) в соотношении 1:50. В качестве исходного углеводорода использовали химически чистый циклогексан, константы которого совпали с данными (<sup>6</sup>). Опыты проводили на лабораторной проточной установке в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 300°. Скорость пропускания циклогексана в каждом опыте изменяли в интервале от 18 до 100 час<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировали рефрактометрически. Содержание бензола в катализате определяли по таблице Г. С. Павлова (<sup>7</sup>).

Для количественной оценки результатов были рассчитаны константы скорости реакции по уравнению А. В. Фроста (<sup>8</sup>) для всех образцов испытываемых катализаторов. Данные по рассчитанным константам скорости ре-

акции и величинам магнитных моментов трехвалентных ионов р.з.э. <sup>(9)</sup> приведены на рис. 1. Активность промотированных р.з.э. алюмоплатиновых катализаторов меняется симбатно магнитным моментам ионов р.з.э. Аналогичная закономерность сохраняется и для прокаленных катализаторов.

Как известно <sup>(9, 10)</sup>, магнитные свойства ионов р.з.э. обусловлены результирующими магнитными моментами 4f-электронов. Так как 5s- и 5p-оболочки заполнены, они не вносят вклада в полный момент количества движения ионов р.з.э. Более того, 5s<sup>2</sup>- и 5p<sup>6</sup>-орбитали экранируют 4f-оболочку от внешних воздействий. Следовательно, 4f-электроны должны влиять на химическую связь ионов р.з.э. с окружающими ионами и атомами.

Рис. 1. Зависимость активности алюмоплатинового катализатора, промотированного р.з.э. в реакции дегидрирования циклогексана и магнитного момента от атомного номера элемента. 1 — эффективный магнитный момент ионов р.з.э.; 2 — активность непрокаленных катализаторов; 3 — активность катализаторов, прокаленных при 700°



Данные по магнитной восприимчивости для моноселенидов и моотеллуридов работы <sup>(11)</sup> указывают на то, что ионы р.з.э. в этих соединениях находятся в трехвалентном состоянии. В работах <sup>(12, 13)</sup> исследованы магнитные свойства оксисульфидов, орто- и гексаванадатов р.з.э. Эффективные магнитные моменты оксисульфидов р.з.э. <sup>(12)</sup> близки к магнитным моментам трехвалентных ионов р.з.э. Авторы считают, что значения магнитных восприимчивостей оксисульфидов указывают на ионный характер связи между ионами р.з.э. и серой. Изменение магнитных восприимчивостей орто- и гексаванадатов р.з.э. по ряду повторяют уже известную закономерность, связанную с наличием двух максимумов: один у Pr и Nd, другой у Dy и Ho.

Наблюдаемая в нашем случае симбатная зависимость каталитической активности сложного комплекса носителя, платины и р.з.э. от магнитного момента  $\mu$  ионов р.з.э. позволяет предполагать, что в составе алюмоплатинового катализатора р.з.э. находятся в ионной форме. Термическая обработка промотированного р.з.э. алюмоплатинового катализатора снижает его активность, но сохраняется закономерность зависимости активности от магнитного момента трехзарядных ионов р.з.э.

Наличие магнетокаталитического эффекта отмечается рядом авторов <sup>(14-16)</sup>. Установленную связь между магнитным состоянием р.з.э. и каталитической активностью промотированного р.з.э. алюмоплатинового катализатора в настоящее время трудно объяснить.

Институт физико-органической химии  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
13 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Толстопятова, А. А. Бalandин, ДАН, 138, № 6, 1365 (1961).
2. А. А. Толстопятова, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 11, «Наука», 1966.
3. Х. М. Миначев, М. А. Марков, О. К. Щукина, Нефтехимия, 1, 489 (1961).
4. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Кинетика и катализ, 6, 89 (1965).
5. Н. Е.

Соспица, Е. П. Денисова, Кинетика и катализ, **11**, 1437 (1970). <sup>6</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел. Справочник, М.—Л., 1953, стр. 446. <sup>7</sup> Г. С. Павлов, ЖРФ-ХО, **58**, в. 9, 1311 (1926). <sup>8</sup> Т. В. Антипина, А. В. Фрост, Усп. хим., **19**, в. 3, 342 (1950). <sup>9</sup> В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, **1**, Томск, 1959, стр. 166. <sup>10</sup> Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, **3**, М., 1969, стр. 504. <sup>11</sup> A. Iandelli, In: Rare Earth Research, N.Y., 1961, p. 135. <sup>12</sup> В. П. Сургутский, В. В. Серебрянников, Вопросы химии, **192**, Томск, 1968, стр. 81. <sup>13</sup> Е. А. Арбит, В. В. Серебрянников, там же, стр. 164. <sup>14</sup> H. S. Taylor, H. Diamond, J. Am. Soc., **57**, 1251 (1935). <sup>15</sup> Г. Близнаков, Д. Мегаджиев, Б. Дякова, Кинетика и катализ, **9**, 269 (1968). <sup>16</sup> G. Bliznakov, S. Angelov et al., J. Catalysis, **13**, 337 (1969).