

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЛУНИН, Г. В. ЛИСИЧКИН, Л. К. ДЕНИСОВ, М. Ю. КУТЫРЕВ,  
А. Е. АГРОНОВ

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРИДА ВАНАДИЯ В РЕАКЦИЯХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ГИДРИРОВАНИЯ ГЕКСЕНА-1

(Представлено академиком В. И. Спицыным 3 XI 1972)

В работах (<sup>1-3</sup>) нами было показано, что титан, цирконий, гафний и хром катализируют превращения гексена-1 лишь в том случае, если условия эксперимента обеспечивают присутствие водорода в объеме этих металлов, т. е. когда в качестве катализаторов используются их гидриды. Известно, что металлический ванадий, так же как и металлы IV Б группы, в определенных условиях способен взаимодействовать с водородом с образованием гидридов. По аналогии

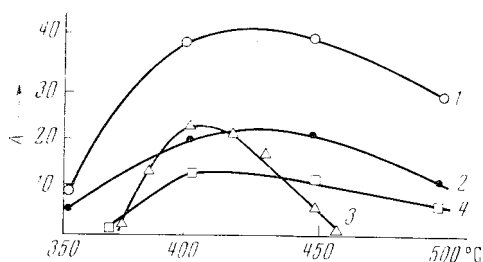


Рис. 1. Зависимость степени превращения гексена-1 от температуры (в точке  $H_2$ ). 1 — гексен-2-транс; 2 — гексен-2-цис; 3 — n-гексан; 4 — гексен-3

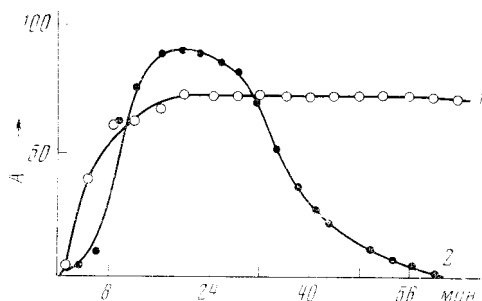


Рис. 2. Зависимость суммарной изомеризирующей активности гидрида ванадия от времени ( $t = 400^\circ C$ ): 1 — в токе  $H_2$ , 2 — в токе He

с гидридами титана, циркония, гафния и хрома можно было предположить, что необходимая для протекания каталитической реакции стадия активации водорода будет наблюдаться в температурном интервале, соответствующем диссоциации гидрида.

В настоящей работе исследованы каталитические превращения гексена-1 в присутствии гидрида ванадия, имеющего состав  $VH_{0.78}$ . Катализатор был приготовлен гидрированием порошкообразного ванадия, предварительно ототреннированного в вакууме  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при температуре  $500^\circ C$ . Каталитическая активность гидрида ванадия исследовалась в импульсном нехроматографическом режиме в интервале температур  $200-500^\circ$ . Изотермические опыты проводились как в токе водорода, так и в токе гелия; скорость газа-носителя составляла 30 мл/мин. Навеска катализатора 1,5 г. Ввод пробы реагирующего вещества объемом  $2,0 \pm 0,2$  мл осуществлялся микрошприцем. Продолжительность опыта на каждом образце катализатора 1 час.

Активность катализатора оценивалась по степени превращения гексена-1 при данной температуре. За степень превращения, в свою очередь, было принято процентное содержание (по весу) каждого из продуктов превращения углеводорода в катализаторе.

На основании данных изотермических опытов получена зависимость активности катализатора от температуры (рис. 1 и 2). Ордината каждой точки на рис. 1 соответствует участку стабилизировавшейся активности гидрида ванадия при данной температуре. В токе водорода гидрид ванадия начинал проявлять активность с 350°, а в токе гелия с 400°. В токе гелия после пропускания гексена-1 в течение 1,5 час. катализатор дезактивировался (рис. 2). Из представленных результатов следует, что гидрид ванадия проявил себя достаточно активным катализатором изомеризации гексена-1. Соотношение изомеров сохранялось примерно одинаковым во всем исследуемом температурном интервале: количество транс-гексена-2 в среднем вдвое превышало содержание цис-гексена-2.

Температурный интервал, в котором наблюдается активность катализатора соответствует интервалу интенсивной диссоциации гидрида. Таким образом, и в случае системы ванадий — водород подтверждаются результаты, полученные при исследовании каталитической активности металлов IV B группы и хрома (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), для которых также наблюдалась корреляция между каталитической активностью и диффузионной подвижностью водорода в катализаторе. По-видимому, достаточно высокая подвижность водорода, содержащегося в катализаторе, является необходимым условием проявления каталитической активности всеми водородсодержащими металлами.

Было установлено, что на активность и стабильность работы катализатора большое влияние оказывает природа газа-носителя. При проведении реакции в токе гелия каталитическая активность исследуемого образца заметно снижалась от опыта к опыту. Анализ отработанного катализатора показал значительное уменьшение содержания водорода. Так, после проведения одного опыта продолжительностью 60 мин. в токе гелия при 400° катализатор имел состав  $VH_{0,03}$ , а при 500° —  $VH_{0,0033}$ . Таким образом, снижение активности катализатора, исследуемого в токе гелия, связано с уменьшением содержания водорода в гидриде.

В отличие от результатов, полученных в токе гелия, в токе водорода наблюдалась достаточно высокая стабильность в работе катализатора. Анализ отработанных образцов показал, что содержание в них водорода зависит от температуры и соответствует рассчитанному по формуле Сивертса (<sup>4</sup>) для тех же температур и давлений (см. табл. 1). Существенно, что содержание водорода в гидриде не зависит от того, пропускался ли одновременно с водородом гексен-1 или нет. Стабильное содержание водо-

Т а б л и ц а 1

Содержание водорода в катализаторе (определено экспериментально)

| Т-ра опыта, °C | Расчет по формуле Сивертса | После обработки в токе H <sub>2</sub> | После пропускания гексена-1 | Т-ра опыта, °C | Расчет по формуле Сивертса | После обработки в токе H <sub>2</sub> | После пропускания гексена-1 |
|----------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 20             | $VH_{0,78}$                | —                                     | —                           | 400            | $VH_{0,18}$                | $VH_{0,12}$                           | $VH_{0,16}$                 |
| 300            | $VH_{0,55}$                | $VH_{0,63}$                           | $VH_{0,65}$                 | 450            | $VH_{0,14}$                | $VH_{0,10}$                           | $VH_{0,15}$                 |
| 350            | $VH_{0,32}$                | $VH_{0,47}$                           | $VH_{0,48}$                 | 500            | $VH_{0,09}$                | $VH_{0,08}$                           | $VH_{0,11}$                 |

рода в катализаторе, а также близость этой величины к равновесному значению позволяет предположить, что при проведении опытов в токе водорода имеет место гетерофазный обмен.

Для проверки этого предположения нами изучен изотопный обмен газообразного водорода с дейтерием решетки дейтерида ванадия. Образцы дейтерида ванадия нагревались в токе водорода при 420° в течение 1 часа. Был проведен масс-спектрометрический анализ газовой фазы и катализатора на содержание водорода и дейтерия. Было обнаружено присутствие

в газовой фазе дейтерия в виде  $D_2$  и HD. Однако наиболее интересен тот результат, что в самом катализаторе найдено значительное количество протия (58 вес. % от общего содержания водорода). Следовательно, водород газовой фазы может взаимодействовать с катализатором, пополняя в нем запас водорода и обеспечивая тем самым стабильность его работы.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что участие водорода газовой фазы в каталитической реакции осуществляется через стадию растворения его в объеме катализатора. Каталитически активная форма водорода образуется при последующей диссоциации гидрида

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
19 IX 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Лисичкин, А. Е. Агрономов и др., ДАН, **197**, № 1, 98 (1971). <sup>2</sup> Г. В. Лисичкин, В. В. Лукин и др., ЖФХ, **46**, 1056 (1972). <sup>3</sup> В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин и др., ДАН, **204**, № 6, 88 (1972). <sup>4</sup> A. Sieverts, T. Hagenacker, Ber., **42**, 338 (1909).