

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. Н. Фрумкинм 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 изменять 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 нехроматографическом 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. Навеска катализатора 1—2 г объем пробы реагирующего вещества 1—3·10⁻³ 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 триэтиленгликоля. 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 снижается (табл. 1).

Таблица 1

Содержание продуктов превращения гексена-1 в катализате 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	0,5	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 ₃	46	12	51	14	41	20	36	28	23	43	16	75	3	89

* Состав катализата (%): а — n-гексан, 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_{2,96} в интервале 80—300° при проведении опытов в токе водорода и в интервале 80—240° при проведении опытов в токе гелия в первых опытах катализатор 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 катализатор превращения гексена, начиная с 300 и 360° 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 H—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	Общее содержание газа в катализаторе H/Me
	газ-носитель	т-ра, °C	продолжительность опыта, мин.		
Ni(10)TiD	H ₂	290	120	30 : 70	0,55
Ni(10)TiD	H ₂	320	120	60 : 40	0,48
Ni(10)TiD	H ₂	358	120	64 : 36	0,47
Ni(10)TiD	He	358	120	4,6 : 95,4	0,30
Ni(25)TiD	He	316	120	3,5 : 96,5	0,25

Полученные результаты подтверждают ранее высказанное предположение, что активация молекулярного водорода переходными металлами может осуществляться через стадию растворения его в кристаллической решетке металлов⁽³⁾.

При изучении реакции с гексеном-1 в токе гелия в катализаторе также были найдены незначительные (до 5%) количества протия, что указывает на обмен протия из 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 никеля в сплавных 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. 240, № 2, 392 (1973). ⁴ В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин, О. И. Писаренко, ЖФХ, т. 47, № 9, 2287 (1973).