

УДК 541.128

ХИМИЯ

В. В. ЛУНИН, Г. В. ЛИСИЧКИН, А. Е. АГРОНОВ, Ю. М. БОНДАРЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА, СОДЕРЖАЩЕГО ВОДОРОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 XII 1971)

Характер влияния сорбированного водорода на каталитическую активность переходных металлов в настоящее время окончательно не выяснен. Если металлы IV^B группы периодической системы способны химически реагировать с водородом, образуя гидриды, то металлы VIII группы сорбируют водород с тепловым эффектом, близким к нулю. Металлы IV^B группы даже в мелкодисперсном состоянии, в отличие от металлов VIII группы, оказываются неспособными катализировать реакции гидрирования и изомеризации углеводородов при пропускании реагирующего вещества в токе водорода. Гидриды же металлов IV^B группы являются весьма активными катализаторами изомеризации олефинов при проведении реакции как в токе водорода, так и в токе гелия (¹). Известно также, что металлы VIII группы при проведении опытов в токе гелия не катализируют реакции изомеризации олефинов.

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности системы хром — водород, которая по характеру взаимодействия металла с водородом занимает промежуточное положение между системами титан — водород и никель — водород.

Гидриды хрома, которые использовались как катализаторы, были получены по методике (²). Гидрид хрома получали электролизом раствора, содержащего 300 г/л хромового ангидрида, 200 г/л бихромата натрия и 2 г/л серной кислоты. В качестве катода использована железная пластинка, анод был изготовлен из свинца. Температура электролита не превышала 20°С, плотность тока составляла 20—25 а/дм². Таким способом были получены образцы катализаторов состава CrH_{0,27} и CrH_{0,1}.

Нами также были исследованы каталитические свойства гидрида хрома состава CrH_{0,001}, полученного непосредственным взаимодействием с водородом хрома особой чистоты, который предварительно подвергался специальной обработке в вакууме. Физико-химический анализ образцов показал их спектральную чистоту. Величины удельной поверхности образцов гидридов хрома с разным содержанием водорода имели следующие значения:

Катализатор	CrH _{0,27}	CrH _{0,1}	CrH _{0,001}
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$0,62 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$

Превращения гексена-1 на образцах гидридов хрома состава CrH_{0,27}, CrH_{0,1} и CrH_{0,001} изучались нами в импульсном нехроматографическом режиме при скорости газа-носителя 30 мл/мин. Продукты реакции анализировались на капиллярной колонке длиной 50 м, смоченной дибутиратом триэтиленгликоля. Детектор — пламенно-ионизационный.

В токе водорода превращения гексена-1 начинаются с температуры 260°, причем наблюдается (рис. 1) как гидрирование, так и изомеризация гексена-1 с образованием преобладающих количеств транс-гексена-2. Выход продуктов изомеризации и гидрирования монотонно возрастает, достигая максимального значения в интервале 380—420°. Максимальная

степень превращения гексена-1 на образце состава $\text{CrH}_{0,27}$ равна 94%, образец состава $\text{CrH}_{0,10}$ уступает ему по активности, а образец $\text{CrH}_{0,001}$ вообще не проявлял каталитической активности. Так как в первых 5—6 опытах активность резко снижалась, стабилизируясь затем на длительное время, результаты этих опытов не учитывались при построении зависимости выхода продуктов реакции от температуры. При проведении опытов в токе гелия гидрирование и изомеризация гексена-1 начинаются при значительно более низкой температуре (80°), причем гексан обнаруживается только в первых опытах. Выход продуктов изомеризации возрастает, достигая максимального значения при $360\text{—}380^\circ$.

Ранее нами было показано ⁽³⁾, что чернь хрома, полученная методом термического разложения амальгамы также проявляет активность в реак-

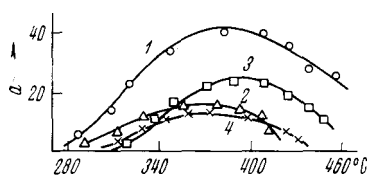


Рис. 1

Рис. 1. Превращения гексена-1 в токе водорода в присутствии $\text{CrH}_{0,27}$. На оси ординат — степень превращения, отнесенная к единице поверхности катализатора. Продукты катализа: 1 — транс-гексен-2; 2 — цис-гексен-2; 3 — гексан; 4 — гексены-3

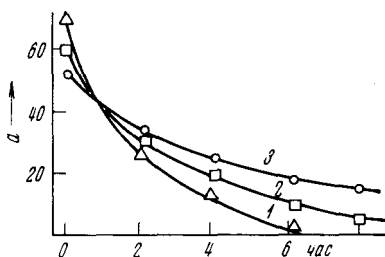


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость каталитической активности черни хрома, полученной из амальгамы, от продолжительности прокаливания и температуры опыта: 1 — 230° ; 2 — 280° ; 3 — 330°C

ции изомеризации и гидрирования гексена-1. В связи с этим представляло интерес установить, гарантирует ли такой метод получения хрома отсутствие в нем водорода. Для этой цели мы приготовили амальгаму, а затем чернь хрома ⁽³⁾ и проанализировали ее на содержание водорода. Оказалось, что, несмотря на сравнительно жесткие условия приготовления (температура отгонки ртути 270° , давление $10^{-4}\text{—}10^{-5}$ мм рт. ст., время отгонки 15 час.), водород остается в черни хрома в количестве 4,6 мл/г (это соответствует $\text{CrH}_{0,02}$). Следовательно, и хром, полученный из амальгамы, представляет собой систему металл — водород. Данные по каталитическому действию этой черни приведены на рис. 2, из которого видно, что в зависимости от времени прокаливания катализатор постепенно дезактивируется, причем чем выше температура проводимого затем опыта, тем позднее наблюдается дезактивация. Эти результаты можно объяснить, если принять, что каталитическая активность хрома связана с количеством и подвижностью водорода в его решетке. По мере удаления водорода из образца, активность его снижается и в конечном итоге становится равной нулю. В целях выяснения влияния водорода, содержащегося в кристаллической решетке, на каталитическую активность хрома мы изучили превращение гексена-1 при трех различных температурах. Опыты проводились в присутствии черни хрома, полученной из амальгамы и предварительно прокаленной в токе гелия при 600° в течение 2, 4, 6 и 8 час. Лабильность остающегося в катализаторе водорода зависит от температуры. Так, через 6 час. прокаливания образца в токе гелия весь водород, который лабилен при 230° , удаляется в газовую фазу и катализатор дезактивируется. Анализ дезактивированного образца на содержание водорода показал, что после 9 час. прокаливания в токе гелия при 600° катализатор содержит лишь 0,006% водорода.

Хотя приведенные результаты и свидетельствуют о том, что в отсутствие водорода в объеме, хром не проявляет каталитической активности, окончательный результат могло дать только исследование активности образца хрома, который бы заведомо не содержал водорода. Для этой цели мы применили метод разложения гексакарбонила хрома в токе гелия. Этим способом был приготовлен катализатор, содержащий 1,5 % хрома на активированном угле. Как было установлено, этот катализатор не изомеризует и не гидрирует гексен-1 ни в токе гелия, ни в токе водорода. Объяснить этот эффект загрязнением поверхности металла не представляется возможным, так как образец был пирофорен.

Образцы хрома на кварце, приготовленные введением растворов гексакарбонила хрома в гексен-1, циклогексен, циклогексан, а также в нагретый выше температуры разложения гексакарбонила реактор, не проявили каталитической активности ни в токе водорода, ни в токе гелия.

Таким образом, на основании результатов данной работы следует заключить, что каталитически активными в изученных процессах являются только образцы хрома, содержащие в своем составе некоторое количество водорода. Каталитическая активность принадлежит не хрому как таковому, а системе хром — водород, причем активность такой системы тем выше, чем больше в ней сорбированного водорода и чем чище ее поверхность.

Для всех содержащих водород образцов хрома картина каталитического действия качественно одна и та же. Отсюда следует, что каталитическая активность обусловлена теми атомами металла (активными центрами), которые находятся в непосредственном контакте с атомами водорода, входящими в гидрид или к которым в момент реакции может продиффундировать водород из объема катализатора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Лисичкин, В. В. Лунин и др., ЖФХ, 46, № 4, 1056 (1972). ² А. А. Проскурников, Е. И. Крылов, ЖНХ, 10, 1017 (1965); 4, 867 (1967). ³ А. Е. Агрономов, Г. В. Лисичкин. Кандидатская диссертация, МГУ, 1969.