

УДК 541.128

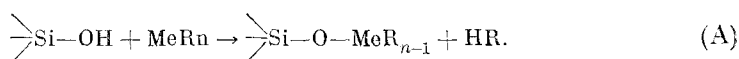
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. И. ЕРМАКОВ, Б. Н. КУЗНЕЦОВ

НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НОСИТЕЛЯМИ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 27 V 1972)

Катализаторы, содержащие изолированные ионы переходных металлов на поверхности носителя, — удобный объект для исследования механизма гетерогенного катализа. Новым методом синтеза таких катализаторов может служить взаимодействие реакционноспособных групп носителей с металлоорганическими соединениями переходных металлов. В качестве реакционноспособных групп носителя могут выступать поверхностные гидроксильные группы, в качестве металлоорганических соединений — соединения со связью переходный металл — углерод π -аллильного или σ -типа. Связи такого типа обладают низкой устойчивостью и способны подвергаться протолизу. Процесс взаимодействия металлоорганического соединения MeR_n с одной гидроксильной группой представим следующей схемой:



С двумя поверхностными гидроксильными группами возможно взаимодействие, приводящее к поверхностным соединениям типа:



Катализаторы, полученные взаимодействием металлоорганических соединений с поверхностными гидроксильными группами носителей, можно использовать в трех различных состояниях.

1. В исходном состоянии, т. е. непосредственно после обработки носителя π -аллильным комплексом. Поверхностные координационные соединения, содержащиеся в исходном состоянии катализатора, могут служить активными центрами при полимеризации олефинов и диенов.

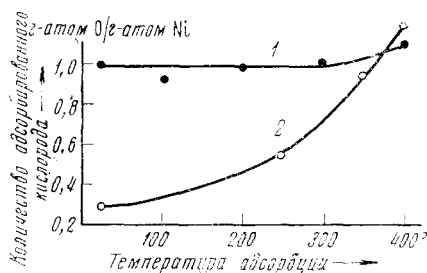
2. В восстановленном состоянии. В случае металлов 8-й группы восстановление поверхностного комплекса будет протекать до металла. В случае трудновосстанавливаемых металлов процесс восстановления может закончиться образованием поверхностных соединений, содержащих ионы переходного металла в одной из низших степеней окисления (например, в степени окисления +2 в случае поверхностного соединения типа (Б)). Можно ожидать, что образующиеся в результате восстановления поверхностные соединения могут служить центрами таких каталитических превращений, как гидрирование, димеризация, полимеризация и т. д.

3. В окисленном состоянии. Можно полагать, что образующиеся поверхностные соединения, содержащие металл переменной валентности в одной из высших степеней окисления, могут служить активными центрами реакций окисления.

В данном сообщении приводятся результаты изучения свойств никелевых катализаторов, приготовленных взаимодействием бис- π -аллилникеля с SiO_2 , в восстановленном состоянии.

Бис- π -аллилникель получали по методу Вилке (¹). Катализаторы готовили обработкой силикагеля, предварительно дегидратированного в вакууме при 150—700°, жидким $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ или его раствором в органическом растворителе (в эфире, пентане).

Рис. 1. Зависимость количества поглощенного никелем кислорода от температуры адсорбции. (Восстановление водородом 3 часа при 400°.) 1 — 0,7 вес.% никеля, приготовлен взаимодействием $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ с SiO_2 ; 2 — 0,8 вес.% никеля, «стандартный» образец получен пропиткой SiO_2 раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим разложением и восстановлением водородом при 400°



Поверхность металлического никеля в восстановленных катализаторах определяли по адсорбции кислорода хроматографическим (²) и, в некоторых случаях, статическим (³) методами. Оба метода давали совпадающие результаты.

Измерение удельной намагниченности образцов проводилось по методу Фарадея при комнатной температуре; напряженность магнитного поля варьировалась от 2000 до 8000 э.

Адсорбция кислорода. Катализаторы, восстановленные при 300—500°, адсорбируют кислород в количестве 1 атом O на 1 атом Ni в катализаторе. При более низких температурах не происходит полного восстановления никеля. Повышение температуры восстановления до 600° и выше приводит к снижению адсорбции кислорода в результате агломерации нанесенного никеля. Количество адсорбированного кислорода практически не зависит от температуры адсорбции в интервале 20—400°. Полученные результаты свидетельствуют о том, что весь никель в восстановленных катализаторах доступен для адсорбции кислорода. В случае же «стандартного» катализатора, приготовленного пропиткой SiO_2 нитратом никеля, количество поглощенного кислорода резко возрастает с повышением температуры адсорбции вследствие окисления никеля в объеме кристаллов (см. рис. 1).

Для образцов, полученных взаимодействием $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ с SiO_2 , поверхность металлического никеля, отнесенная к 1 г Ni, составляла 650 м²; эта величина не зависела от содержания никеля в катализаторе в интервале 0,5—15 вес.% (и, следовательно, поверхность металлического никеля, отнесенная к 1 г катализатора, линейно возрастала с увеличением содержания никеля).

Магнитные свойства катализаторов. Восстановленные катализаторы имеют аномально низкую намагниченность по сравнению с намагниченностью стандартных никелевых катализаторов. Намагниченности насыщения σ_∞ , полученная экстраполяцией величины намагниченности σ к значению $H = \infty$, составляет для образцов с высоким содержанием никеля (7—13 вес.%) 1—2 гс·см³ на 1 г Ni. Для стандартного катализатора величина намагниченности насыщения равна примерно ~30 гс·см³ на 1 г Ni. При невысоком содержании никеля в катализаторе (< 3,5 вес.%) намагниченность восстановленных образцов соответствует наличию парамагнитных частиц никеля с магнитным моментом, равным примерно 2.

Каталитическая активность. Восстановленные катализаторы, полученные взаимодействием $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ с силикагелем, обладают вы-

сокой активностью в реакции гидрирования бензола, значительно превышающей активность восстановленных стандартных образцов с тем же содержанием никеля (см. табл. 1). Полученные результаты показывают, что взаимодействием π -аллильных комплексов переходных металлов с поверхностью носителей могут быть синтезированы катализаторы, резко отличающиеся

Таблица 1

Активность катализаторов в гидрировании бензола (температура 100°, катализаторы восстановлены водородом при 400°)

Содержание Ni в катализаторе, вес. %	Поверхность металлического никеля, м ² на 1 г катализатора	Скорость гидрирования, 1 г бензола на 1 г Ni в час
3,4	22 *	370
7,2	30 *	350
9,6	38 *	320
9,3 «стандартный»	10 **	25,8

* При расчете поверхности никеля отношение O : Ni принималось равным 1.

** Стохиометрия взаимодействия принималась равной 2 согласно (3).

чающиеся по свойствам от образцов, полученных с применением традиционных методов нанесения активного компонента. В частности, в восстановленных никелевых катализаторах, приготовленных взаимодействием бис- π -аллилникеля с силикагелем, никель находится в высокодисперсном состоянии; возможно, что при низком содержании нанесенного металла достигается атомарная дисперсность нульвалентного никеля.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
22 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Wilke, D. Walter, *Angew. Chem.*, **78**, 157 (1968). ² Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухова и др., *Кинетика и катализ*, **8**, 868 (1967). ³ А. П. Карнаухова, *Сборн. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*, **4**, Новосибирск, 1967.