

УДК 541.128.35

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Д. КАЗАКОВА, Ю. С. МАРДАШЕВ, академик АН БССР Б. В. ЕРОФЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА  
НА ИОННЫХ НОСИТЕЛЯХ

Установлены каталитические свойства катализаторов Au/NaF, Au/KCl, Au/CsCl, Au/RbCl, Au/KJ, Au/BaCl<sub>2</sub>, Au/CaF<sub>2</sub> в реакции дегидрирования спиртов (СН<sub>3</sub>ОН, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН, *изо*-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН, *н*-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>ОН, *изо*-С<sub>5</sub>Н<sub>11</sub>ОН) и реакциях превращения бензола и циклогексана в интервале температур 200—400° С. Каталитические свойства сопоставлялись со спектрами диффузионного отражения катализаторов. Показано, что наиболее благоприятным контактом является Au/CaF<sub>2</sub>, имеющий более однородное распределение Au на поверхности носителя.

Химическая стойкость золота, его способность катализировать ряд химических реакций позволяют использовать катализаторы золота на носителях для решения теоретических вопросов катализа (1, 2). В практике золота как катализатор в настоящее время не нашло еще широкого применения. Вместе с тем устойчивость золота в кислой и щелочной среде позволяет считать катализаторы на его основе весьма перспективными для использования в некоторых специфических процессах как хорошие селективные катализаторы.

Каталитическая активность золота, имеющего трудно возбудимую электронную конфигурацию  $d^{10}$ , согласно Даудену, должна быть невелика по сравнению с каталитической активностью переходных металлов, имеющих недостроенные  $d$ - и  $f$ -оболочки. Для улучшения каталитических свойств золота представляет интерес изучение золотых катализаторов на носителях. Такое исследование позволит выявить наиболее благоприятные носители, а также пути поиска новых носителей, основанных на выборе благоприятных структурных и энергетических факторов.

Катализаторы готовились пропиткой носителя водным раствором золотохлористоводородной кислоты. Раствор упаривался и образец облучался

Таблица 1

Активность катализаторов 0,3% Au/носитель в реакции дегидрирования спиртов при 300° (в % превращения). Положение полосы переноса заряда золота в катализаторах \*

Носитель	Субстрат				$\lambda$ , нм
	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	<i>изо</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> ОН	<i>н</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> ОН	<i>изо</i> -С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub> ОН	
NaF	16	32	34	49	482—542
KCl	10	11	19,5	27	470—540
LJ	2	3	6	10	506—594
CsCl	9	14	24	29	500—570
RbCl	3	9	21	32	>530
BaCl <sub>2</sub>	8	20	35	53	480—564
CaF <sub>2</sub>	31	37	38	54	476—560

\* Процент превращения СН<sub>3</sub>ОН при 300° С для всех катализаторов (кроме Au/CaF<sub>2</sub>) практически равен 0. Для Au/CaF<sub>2</sub> степень превращения ~6%.

у.-ф. светом до прекращения изменения цвета (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Содержание золота в контактах составляло 0,3 мол.%. Объем исследуемого катализатора 1 см<sup>3</sup>.

Методика исследования катализаторов описана в работе (<sup>3</sup>). Спектры диффузионного отражения снимались на спектрофотометре СФ-14 [<sup>3</sup>]. Для приготовления катализаторов использовались продажные препараты марки ч.д.а. Все субстраты перегонялись над металлическим кальцием (для углеводородов — соответственно натрием) и имели константы, соответствующие литературным.

Результаты исследования представлены в табл. 1 и на рис. 1. В реакциях превращения бензола и циклогексана золотые контакты, как и изученные ранее серебряные катализаторы (<sup>6</sup>), оказались пассивными.

На всех исследованных носителях можно отметить более высокую реакционную способность субстратов по мере увеличения длины углеродной цепи, что, по-видимому, связано с индуктивным эффектом.

Как и в случае серебряных катализаторов (<sup>6</sup>) наибольшую активность проявили контакты, отложенные на CaF<sub>2</sub>. Наименее активными оказались катализаторы Au/KJ, что может быть связано со значительно большей величиной энергии стабилизации атомов золота кристаллической решеткой CaF<sub>2</sub>, (см. табл. 1 и рис. 1). Не исключено, что относительно высокие каталитические свойства катализаторов, получаемых на основе флюорита, обусловлены большей, чем у других ионных солей, поверхностью (отношение 4:1), меньшей поверхностной энергией и большей энергией кристаллической решетки, причем энергия кристаллической решетки CaF<sub>2</sub> приблизительно в 4 раза больше, чем KJ (<sup>7</sup>).

При сопоставлении каталитической активности с полосами дисперсии, характеризующими перенос заряда (табл. 1 и рис. 1), можно видеть, что полосы дисперсии зависят от носителя, и для благоприятных носителей минимумы полос переноса заряда находятся приблизительно в области 512—522 нм, которая, по-видимому, соответствует наиболее выгодному расположению атомных центров золота в кристаллической решетке носителя.

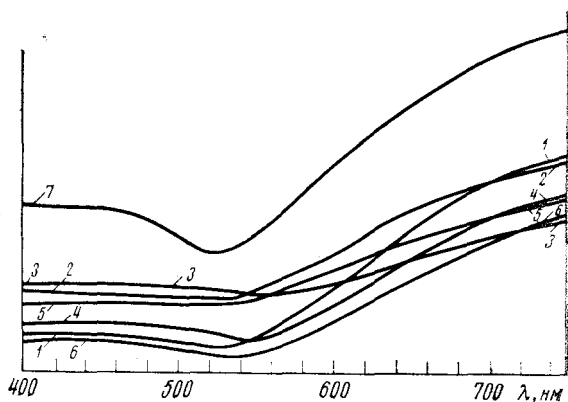


Рис. 1. Спектры диффузионного отражения катализаторов Au/носитель: 1 — Au/NaF, 2 — Au/KCl, 3 — Au/KJ, 4 — Au/CsCl, 5 — Au/RbCl, 6 — Au/BaCl<sub>2</sub>, 7 — Au/CaF<sub>2</sub>

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила  
24 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Д. Ягдовский, ЖФХ, т. 48, 1093 (1974). <sup>2</sup> W. N. Delgass, B. Boudart, G. Parravano, J. Phys. Chem., v. 72, 3563 (1968). <sup>3</sup> О. Г. Гребенщикова, Ю. С. Мардашев, Б. В. Ерофеев, Докл. АН БССР, т. 16, 518 (1972). <sup>4</sup> Ю. С. Мардашев, О. Г. Гребенщикова и др., Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 3, 10 (1973). <sup>5</sup> О. Г. Гребенщикова, Ю. С. Мардашев и др., Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 4, 14 (1973). <sup>6</sup> О. Г. Гребенщикова, Канц. дисс., М., 1973. <sup>7</sup> С. Г. Тресвятский, В. А. Лаеренко, Г. Г. Проценко, Неорганические материалы, № 10, 936 (1974).