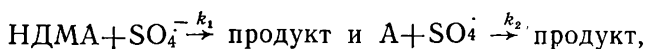


и вторых акцепторов с предполагаемыми сульфатными радикал-ионами.

Расчет относительных констант скорости конкурирующих реакций



где А — метанол, этанол или 2-пропанол, проводили, как в работе [3]. Отношение k_2/k_1 рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ.

В таблице приведены относительные константы скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся в системе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaOH} - \text{Fe}(\text{OH})_3$, с метанолом и HDMA, с этанолом и HDMA, с 2-пропанолом и HDMA (k_2/k_1), и вычисленные по ним абсолютные константы скорости реакций промежуточных продуктов с этими спиртами (k_2) с использованием величины k_1 , приведенной в работе [4]. Из таблицы видно, что найденные значения относительных констант k_2/k_1 скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся при каталитическом разложении ионов пероксодисульфата соединениями железа (III) в щелочной среде, близки по значениям к относительным константам, полученным ранее для сульфатных радикал-ионов [1, 5, 6]. Кроме того, абсолютные константы скорости реакции промежуточных продуктов, образующихся в системе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaOH} - \text{Fe}(\text{OH})_3$, с метанолом, этанолом, 2-пропанолом (k_2), рассчитанные нами с использованием полученных относительных констант скорости k_2/k_1 в указанной системе, близки к имеющимся в литературе константам скорости реакций сульфатных радикал-ионов с теми же спиртами [4]. Это доказывает, что при каталитическом разложении пероксодисульфат-ионов соединениями железа (III) в щелочной среде в промежуточных стадиях реакции образуются сульфатные радикал-ионы.

РЕЗЮМЕ. Методом конкурирующих реакций досліджено механізм взаємодії сполук заліза з іонами пероксодисульфату в лужному розчині. Як акцептори радикалів використано *n*-нітрозодиметиланілін, метанол, етанол, 2-пропанол. Доказано утворення сульфатних радикал-іонів в проміжних стадіях каталітичного розкладу пероксодисульфат-іонів поляядерними гідроксокомплексами заліза в лужному середовищі.

1. Луценко-Бурмакина В. А., Емельянов В. Б., Лезина Г. Г. // Укр. хим. журн.—1989.— 55, № 12.— С. 1257—1259.
2. Galiba V., Csányi L. J., Szabo L. G. // Z. anorg. allg. Chem.— 1956.— 287, N 3.— S. 152—168.
3. Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. // Докл. АН СССР.— 1970.— 191, № 1.— С. 1099—1101.
4. Ross A. B., Neta P. // U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.— 1979.— 65, N 1.— P. 1—55.
5. Лезина Г. Г., Емельянов В. Б. // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 3.— С. 254—256.
6. Луценко-Бурмакина В. А., Емельянов В. Б., Лезина Г. Г., Грищенко Л. И. // Там же.— № 9.— С. 946—948.

Киев. мед. ин-т

Поступила 08.06.91

УДК 541.128+542.941.73

Н. П. Самченко, И. С. Алчеев, З. М. Здорная

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТА Ni/H—ЦВМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Показано, что бифункциональные свойства никельцеолитной системы, ее способность к гидроконденсации продуктов в реакции гидрирования CO₂ проявляются при близости металлческих и бренстедовских кислотных центров. С увеличением расстояния между ними в силу высокой реакционной способности промежуточных поверхностных комплексов (НСООН) происходит их гидрирование в метан.

© Н. П. Самченко, И. С. Алчеев, З. М. Здорная, 1992

Важной особенностью цеолитов типа пентасил является их способность катализировать превращения низкомолекулярных парафинов в ароматические углеводороды и углеводороды бензиновой фракции [1]. Введение в эти цеолиты металлов VIII группы позволяет получать катализаторы полифункционального действия. Обнаружено, что цеолит Ni/H—ZSM проявляет высокую гидроизомеризирующую активность в реакции превращения бензола в метилциклопентан [2]. По мнению авторов работы [3], эффективность таких катализаторов обусловлена близостью гидрирующего и изомеризирующего центров, в результате чего облегчается миграция промежуточного продукта между ними и его дальнейшее превращение.

С учетом полифункциональных свойств никельсодержащих цеолитов в настоящей работе была изучена способность цеолита Ni/H—ЦВМ к ускорению гидроконденсации в процессе гидрирования CO₂. Выбор никелевой системы был обусловлен также тем, что никелевые катализаторы известны как контакты синтеза метана из оксидов углерода, механизм образования которого рассмотрен достаточно подробно в работах [4, 5].

Расстояние между гидрирующими и кислотными центрами в катализаторах регулировали изменением условий приготовления никельсодержащего цеолита, используя различную доступность каналов цеолита H—ЦВМ для малых (0,078 нм для Ni²⁺) и больших (0,258 нм для [Ni(NH₃)₆]²⁺) катионов, которые вводили из растворов солей Ni(NO₃)₂ и [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂. В связи с ионситовым эффектом вероятности проникновения больших катионов в каналы цеолита намного меньше, чем катионов с малым радиусом. При этом допускали, что гидратная оболочка больших и малых ионов в одинаковой степени влияет на их проникновение в поры. В таком случае в образцах, полученных через аммиакат, после восстановления металлический никель будет в основном локализован на внешней поверхности и, следовательно, гидрирующие центры будут находиться на значительном удалении от кислотных. В случае пропитки цеолита азотнокислым никелем вероятность попадания катионов Ni²⁺ внутрь каналов возрастает, что в итоге приведет к сокращению расстояния между гидрирующими и кислотными центрами. Наконец, был приготовлен никельцеолитный катализатор механическим смешением порошка цеолита H—ЦВМ с матрицей Ni/Al₂O₃. Такой прием также позволял разнести гидрирующие и протондонорные кислотные центры на значительное расстояние.

Введенный в цеолит никель может присутствовать в виде NiO или катионов Ni(OH)⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺ [4], восстановление которых количественно протекало при температуре 573—623 К в течение 3—4 ч. Содержание образовавшегося металлического никеля контролировали по количеству кислорода, необходимому для его полного окисления до NiO.

Величину поверхности и размер кристаллитов металлического никеля определяли по адсорбции кислорода при 293 К, а также СО при 348 К [5, 6].

На основании величины удельной поверхности никеля для каждого катализатора был рассчитан средний размер его кристаллитов по формуле [7]

$$\bar{d}_{Ni} = \frac{5}{S \cdot \rho},$$

где S — удельная поверхность никеля; ρ — плотность металла.

Характеристики катализаторов приведены в табл. 1. Несмотря на то что никель в цеолит вводили из растворов различных солей, образцы 1 и 2 незначительно отличались по содержанию и величине поверхности металла, средним значениям его кристаллитов. Это дает основание предположить, что основная часть восстановленного никеля локализуется на внешней поверхности цеолита.

При определении \bar{d}_{Ni} на основании измерения величин поверхности получены средние значения размеров кристаллитов. В образцах 1 и

$2 \bar{d}_{Ni}$ превышает диаметры каналов цеолита, которые составляют 0,6 нм. Это свидетельствует о том, что на основании адсорбционных данных трудно оценить размер частиц металлического Ni, находящихся в каналах цеолита.

Приготовление цеолитсодержащей композиции механическим смешением ингредиентов при соотношении 1:1 цеолита H—ЦВМ с матрицей Al_2O_3 , на которую предварительно был нанесен NiO из раствора азотнокислой соли, позволило существенно развить поверхность металла и снизить величину \bar{d}_{Ni} (образец 3).

Реакцию гидрирования проводили в дифференциальном реакторе при атмосферном давлении, температуре 573 К, объемной скорости 1000 ч^{-1} и соотношении $CO_2 : H_2 = 1 : 2$. Сопоставление результатов по каталитическому превращению CO_2 на образцах 1 и 3, отличающихся значением величин \bar{d}_{Ni} примерно в два раза, показывает, что при близкой удельной активности образцов основным продуктом реакции является метан (табл. 2). В то же время для образца 2, который по общей характеристике поверхности близок к образцу 1 (см. табл. 1), наблюдается самая высокая скорость превращения CO_2 . При этом распределение продуктов реакции также существенно отличается от образца 1. Если на первом образце наблюдается образование метана, то на втором в продуктах реакции кроме метана обнаружены CO и алифатические углеводороды C_2 и C_4 .

Из приведенных данных следует, что различия в значениях \bar{d}_{Ni} в образцах не могут быть причиной изменения их активности и особенно селективности по продуктам реакции. Одинаковая активность и селективность образцов 1 и 3, скорее, обусловлена способом их приготовления, предусматривающим разнесение брэнстедовских кислотных и гидрирующих центров на значительное расстояние друг от друга. В этом случае никельсодержащие цеолиты проявляют гидрирующую функцию. При сближении этих центров, что заложено условиями приготовления образца 2, скорость и направление гидрирования CO_2 изменяются: никельцеолитная система проявляет бифункциональный характер.

Следует отметить, что кислотная функция проявляется при наличии брэнстедовских кислотных центров, которые присутствуют в H-форме цеолита типа пентасил. Бифункциональные свойства не проявляют-

Таблица 1

Влияние способа приготовления никельсодержащих цеолитных катализаторов на величину поверхности и размер кристаллитов металла

Образец	Катализатор	Исходный реагент	Содержание металлического Ni в цеолите, %	SiN		\bar{d}_{Ni} , нм
				м ² /г катализатора	м ² /г Ni	
1	Ni/H—ЦВМ	[Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂	2,0	5,7	286	1,5
2	Ni/H—ЦВМ	Ni(NO ₃) ₂	2,1	3,3	211	2,0
3	Ni/Al ₂ O ₃ + +H—ЦВМ	Ni(NO ₃) ₂	2,3	12,3	535	0,8

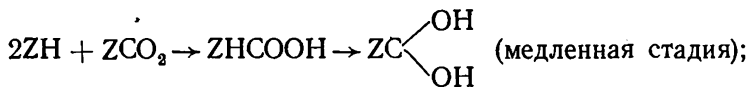
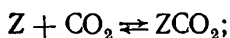
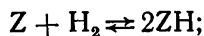
Таблица 2

Степень превращения (α), скорость реакции (r) и распределение продуктов при гидрировании CO_2 на образцах катализаторов

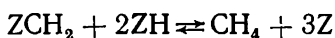
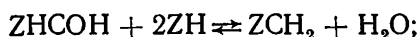
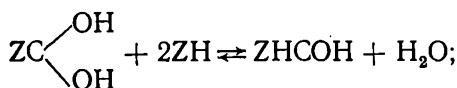
Образец	α , %	$r \cdot 10$, моль/ч·м ²	Распределение продуктов, % (мас.)			
			CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀
1	8,1	0,63	—	100,0	—	—
2	15,6	2,2	22,7	39,7	15,1	22,5
3	25,0	0,98	—	100,0	—	—

ся в том случае, когда никель нанесен на Al_2O_3 , т. е. когда гидрирующие центры соседствуют с льюисовскими кислотными центрами (образец 3).

Для объяснения образования необычных продуктов гидрирования CO_2 на образце 2 рассмотрим механизм реакции метанирования на никеле, который подробно описан в работе [6], с учетом адсорбционных стадий на гидрирующем центре:

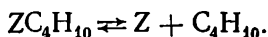
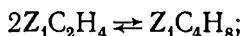
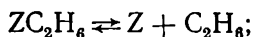
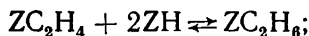
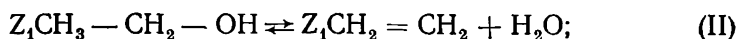
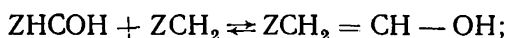
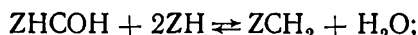
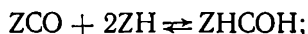
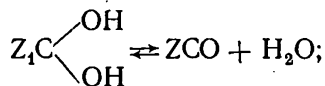


(I)



и образования промежуточного комплекса ($HCOOH$), который в конечном итоге гидрируется в метан.

Схема (I) не может объяснить происхождение в продуктах реакции CO и углеводородов C_2 и C_4 . Вместе с тем условия приготовления образца 2, по-видимому, обеспечивают необходимую близость в расположении гидрирующих и бренстедовских кислотных центров, что может облегчать миграцию промежуточного комплекса, его дегидратацию на кислотном центре Z_1 с образованием CO по схеме:



Предложенный нами механизм (II) гидрирования CO_2 на бифункциональном катализаторе позволяет объяснить не только образование продуктов гидроконденсации и CO , но и увеличение скорости реакции на образце 2. Близкое соседство гидрирующего (Z) и бренстедовского кислотного (Z_1) центров облегчает перемещение промежуточного ком-

плекса $C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ с центра Z на Z_1 . Это увеличивает число оборотов на Z центре, за счет чего наблюдаемая скорость реакции (r) возрастает в несколько раз.

На центре Z_1 происходит дегидратация комплекса (НСООН) с образованием СО, часть которого десорбируется в объем, а другая адсорбируется на гидрирующих центрах и подвергается дальнейшему превращению.

Таким образом, гидроконденсационные свойства никельцеолитной системы определяются близостью гидрирующих и кислотных центров, которые регулируются условиями приготовления катализаторов. В случае увеличения расстояния между этими центрами в силу высокой реакционной способности поверхностных комплексов (НСООН) происходит их гидрирование до метана по схеме (I).

РЕЗЮМЕ. Показано, що біфункціональні властивості нікельцеолітної системи, її спроможність до гідро конденсації продуктів в реакції гідрування CO_2 проявляються при зближенні металічних і бренстедівських кислотних центрів. При збільшенні відстані між ними відбувається їх гідрування в метан.

1. *Лигузова Л. И.* Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола.— М.: ЦНИИТЭ.— 1978.— 87 с.
2. *Стахеев А. А., Шпиро Е. С., Баева Г. Н. и др.* // Тез. докл. Пятой всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций (М., 14—18 мая 1990 г.).— М.: 1990.— С. 160.
3. *Миначев Х. М., Дергачев А. А., Харсон М. С. и др.* // Там же.— С. 161—162.
4. *Миначев Х. М., Исаков Я. И.* Металлосодержащие цеолиты в катализе.— М.: Наука, 1976.— 112 с.
5. *Malyshev E. M., Pankratiev Yu. D., Ryndin Y. A., Turkow V. M.* // Reac. Kinet. and Catal. Lett.— 1977.— 7, N 1.— P. 115—119.
6. *Власенко В. М.* Каталитическая очистка газов.— Киев: Техника, 1973.— 200 с.
7. *Карнаухов А. П.* Методы исследования катализаторов и каталитических реакций: Сб. ст.— Новосибирск: Наука, 1971.— Т. 4.— С. 96—119.

Ин-т физ. химии АН Украины, Киев

Поступила 27.03.91

УДК 541.181:538.113

В. В. Туров, К. В. Погорелый, А. А. Чуйко

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Методом релаксационной 1H ЯМР-спектроскопии путем измерения времен продольной и поперечной релаксации исследовано взаимодействие бензола с поверхностью терморасширенного графита. Получены зависимости времен продольной и поперечной релаксации бензола от плотности терморасширенного графита и от температуры измерений. Показано, что терморасширенный графит по-разному влияет на продольную и поперечную составляющие скорости магнитной релаксации протонов в молекулах бензола.

Исследованиям взаимодействий различных типов органических и неорганических молекул с графитизованной поверхностью в последние годы уделяется большое внимание, поскольку углеродные материалы применяются во многих отраслях промышленности. Среди графитных материалов перспективным является терморасширенный графит (ТРГ), однако взаимодействие с ним органических молекул изучено крайне слабо. В отличие от кристаллических форм графита ТРГ представляет собой сильно деструктурированный материал, содержащий большое число механических дефектов решетки, а также дефектов внедрения в решетку молекул веществ, используемых при интеркалировании графита. Указанные особенности могут во многом определять специфику взаимодействия ТРГ с различными веществами.

© В. В. Туров, К. В. Погорелый, А. А. Чуйко, 1992