

adsorption of PA takes place the chemisorption on the surface of the oxidized Ni-silicagel catalysts follows resulting acrylic aldehyde — the product of PA isomerization, whereas on the surface of Ni-rosyl catalysts at low temperature the product of desintegration of PA-formaldehyde — is formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Хим. и хим. технология. Межвуз. сб. научн. тр., Ереван, 1982, с. 84.
2. Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Джулацян Р. Х. — Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по химии ацетилена. Ереван, 1984.
3. Мушегян А. В. — Структура и реакционная способность ацетиленовых соединений на поверхности оксидных катализаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Тбилиси, 1986, 450 с.
4. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции α -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИК спектроскопии, калориметрии и квантовохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1981, 154 с.
5. Локтев М. И., Рубинштейн А. М. — Кни. и кат., 1972, № 13, с. 464.
6. Кукин Г. Д., Игнатъева Л. А. — ЖПС, 1968, т. 8, № 5, с. 872.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 488—494 (1987 г.)

УДК 541.18+128.183+547.362

СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ФАЗ Ni-, Mo-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Г. Г. ГРИГОРЯН, М. Г. ШАРАФ, З. А. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1986

На примере Ni-, Mo-силикагелевых катализаторов, полученных на основе особо чистых (ОСЧ) силикагелей показано, что концентрация активной фазы по-разному влияет на дифференциальные теплоты адсорбции воды, метилового (МС) и пропаргенового спирта (ПС).

Установлено, что увеличение теплоты адсорбции МС с увеличением содержания MoO_3 на поверхности силикагеля связано с уменьшением размеров кристаллитов MoO_3 . На основании калориметрических и рентгенографических данных показано, что образование активных фаз и размеры кристаллитов MoO_3 и NiO зависят от характера поверхности носителя.

Рис. 3, табл. 4, библ. ссылок 6.

Ранее в работах [1, 2] были рассмотрены характер и поведение поверхностных кислотно-основных и координационно-ненасыщенных активных центров Mo, Re, W-силикагелевых катализаторов в каталитических превращениях ацетиленовых карбинолов. Было установлено, что изменение бренстедовской кислотности поверхности и каталитической активности Mo-силикагелевых катализаторов зависит от природы поверхности носителя (ОСЧ силикагелей).

Однако влияние структуры и концентрации активной фазы на адсорбционные свойства Mo-, Ni-силикагелевых катализаторов в указанных процессах не исследовано.

Данная работа посвящена рентгенографическому и калориметрическому исследованиям Mo-, Ni-силикагелевых катализаторов в процессе адсорбции воды, МС и ПС, а также выявлению влияния концентрации активной фазы на характер и структуру активных центров поверхности.

Нанесенные MoO₃/SiO₂ и NiO/SiO₂ катализаторы получены пропиткой аэросила или ОСЧ силикагелей* водным раствором парамолибдата аммония или нитрата никеля с таким расчетом, чтобы MoO₃ и NiO составляли 5, 10, 20, 30 вес. %. После сушки при 393 К приготовленные катализаторы прокаливались при 773 К в течение 2 ч в среде кислорода. Текстуриные параметры носителей катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Текстуриные параметры SiO ₂				
№№ образцов	S _{уд} , м ² /г	Плотность, г·м ³	Объем пор, м ⁻³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, А
I	200	0,23	1,93	340
II	280	0,32	1,32	200
III	180	0,4	0,92	250
IV	175	аэросил		

Перед измерениями все катализаторы предварительно термовакуумировались при 773 К в течение 1 ч, поддерживались в среде кислорода при той же температуре и вакуумировались в течение 2 ч. Измерения проводились при 303 К. Дифференциальные теплоты адсорбции ПС, АС, МС и воды определены на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1. Калибровка проведена растворением KCl в воде и внутренней калибровкой. Ошибка при измерениях не более 2%.

Во избежание налетов смазки на активную поверхность использовалась высоковакуумная, высокотемпературная смазка фирмы «DOW GORNING». Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с медным неотфильтрованным излучением. Размеры кристаллов рассчитаны по формуле Селякова-Шеррера [3]. Точность измерения ширины линий 0,2 мм.

Определены дифференциальные теплоты адсорбции (Q_{ад}) воды и МС при низких степенях заполнения поверхности (10⁻²—10⁻³ моно-слоя) на окисленных образцах молибденовых катализаторов с носителями аэросил и ОСЧ силикагель (I). Q_{ад} ПС и АС на поверхностях NiO/SiO₂ (рис. 1—3) во всех случаях уменьшаются с увеличением степени заполнения поверхности, что энергетически характеризует неоднородность активных центров Ni-, Mo-силикагелевых катализаторов. Q_{ад} воды и МС на образцах MoO₃/SiO₂ убывают, и ход кривых тепло-выделения, начиная с определенно значения заполнения для образцов

* ОСЧ силикагели предоставлены Ереванским филиалом «ИРЕА».

с разным содержанием MoO_3 , изменяется (рис. 1, 2). Как известно [4], вода диссоциативно адсорбируется на поверхности MoO_3 , а в [2] нами было показано, что на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов адсорбция ацетиленовых спиртов и воды приводит к появлению бренстедовских кислотных центров. Можно предполагать, что подобные закономерности имеют место и при адсорбции МС и изменение хода кривых тепло-выделения воды и МС связано с изменением характера активных центров поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, приводящим к новым типам взаимодействия. Следует отметить, что высокие значения $Q_{\text{ад}}$ МС по отношению к воде связаны с окислением МС (рис. 1, 2). Высокие значения $Q_{\text{ад}}$ воды и МС на образцах с носителем аэросила, вероятнее всего, связаны с большой концентрацией активных центров на данной поверхности по сравнению с носителем SiO_2 (рис. 1, 2, кр. 4). Значения $Q_{\text{ад}}$ ПС, АС, МС на поверхности NiO/SiO_2 во всем исследуемом интервале заполнения удовлетворяют следующему ряду $Q_{\text{ад}}$ ПС > АС > МС и свидетельствуют о протекании хемосорбции, причем для ненасыщенных спиртов с выделением больших количеств теплот.

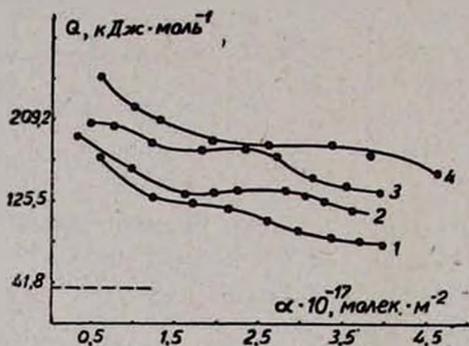


Рис. 1. Зависимость $Q_{\text{ад}}$ воды от степени заполнения поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. 1 — MoO_3 — 5%. 2 — MoO_3 — 10%, 3 — MoO_3 — 30%, 4 — $\text{MoO}_3/\text{аэросил}$, 10% — MoO_3 .

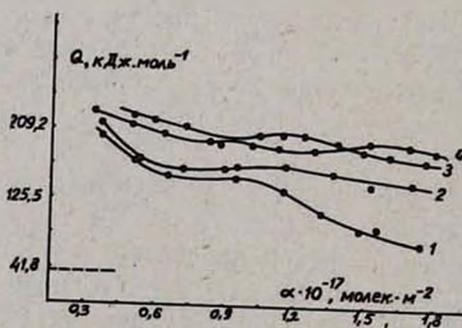


Рис. 2. Зависимость $Q_{\text{ад}}$ МС от степени заполнения поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. 1 — MoO_3 — 5%, 2 — MoO_3 — 10%, 3 — MoO_3 — 30%, 4 — $\text{MoO}_3/\text{аэросил}$, 10% MoO_3 .

Анализ данных на образцах с различным содержанием активных фаз NiO и MoO_3 показывает, что при одинаковых значениях α с увели-

чением концентрации MoO_3 , $Q_{\text{ак}}$ МС увеличивается (рис. 1), а $Q_{\text{ак}}$ воды проходит через максимум при содержании MoO_3 10% (рис. 1, кр. 2). Такая зависимость $Q_{\text{ак}}$, по-видимому, является следствием различия распределений по размерам и числам активных центров поверхности. С другой стороны, в пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что при одинаковых концентрациях активной фазы MoO_3 , $Q_{\text{ак}}$ АС и воды не одинаковы на катализаторах с носителями аэросила и ОСЧ силикагеля.

Рентгенофазовый анализ Мо-силикагелевых катализаторов показал, что в образцах, обработанных при 573 К в среде воздуха и кислорода, фаза MoO_3 представлена двумя модификациями—ромбической и гексагональной, если носитель—силикагель (SiO_2), и одной ромбической модификацией, если носитель—аэросил (табл. 2). Обработка образцов при 773 К в среде кислорода в течение 2 ч приводит к образованию только ромбической модификации независимо от носителя. NiO на всех исследуемых образцах (SiO_2 I, II, III) находился в кубической модификации (табл. 3).

Таблица 2*

MoO ₃ /аэросил эксп. MoO ₃ — 10%		MoO ₃ -ромбический ASTM		MoO ₃ /SiO ₂ (I) эксп. MoO ₃ — 10%		MoO ₃ гексагональный ASTM	
d/n	J/J ₁	d/n	J/J ₁	d/n	J/J ₁	d/n	J/J ₁
6,84	32	6,93	34	6,83	80	—	—
3,80	67	3,81	82	3,80	62	—	—
3,46	19	3,463	61	3,44	100	3,45	100
3,26	100	3,260	100	3,26	46	—	—
2,91	11	3,006	13	3,01	3	3,04	40
—	—	—	—	2,86	3	2,88	5
—	—	2,702	19	2,70	5	—	—
2,65	28	2,655	35	2,65	8	2,63	10
2,53	13	2,527	12	2,54	17	2,53	30
2,310	24	2,306	31	2,304	60	—	—
1,961	10	1,960	17	1,965	9	1,947	10
1,841	17	1,849	21	1,846	6	1,860	15

Таблица 3*

NiO-кубический ASTM		NiO/SiO ₂ (I) эксп. NiO — 10%	
d/n	J/J ₁	d/n	J/J ₁
2,410	91	2,41	50
2,088	100	2,08	100
1,476	57	1,475	32
1,259	16	1,259	13
1,206	13	1,206	15

* Из ASTM (1976 г.) приводится неполный список d/n и J_iJ₁.

Данные по размерам кристаллитов активной фазы (MoO_3 , NiO) показали, что на поверхности силикагеля (I) с увеличением концентрации размеры кристаллитов MoO_3 уменьшаются, а на поверхности аэросила размеры кристаллитов NiO практически не изменяются. Размеры кристаллитов NiO на поверхности силикагеля (II) увеличиваются с увеличением его концентрации (табл. 4). Активная фаза на поверхности носителя образуется после прокаливании пропитанного соответствующими солями носителя. Кристаллы организуются либо на определенных активных центрах, либо на участках поверхности, где образуются молибдаты кремния [5], на которых и выращиваются кристаллы MoO_3 . В последнем случае поверхностные свойства носителя оказываются определяющими. При образовании фазы на поверхностях по первому механизму число таких центров должно быть несколько меньше числа ионов, образующих кристалл, и увеличение количества последних должно привести к росту размеров кристаллитов, что наблюдается в случае NiO/SiO_2 при увеличении концентрации NiO (табл. 3). Уменьшение размеров кристаллитов MoO_3 на поверхности SiO_2 (I) можно объяснить тем, что при увеличении концентрации увеличивается число поверхностных центров организации кристаллитов. В этом случае происходит взаимодействие между ионами молибдена и поверхностью.

Таблица 4
Размеры кристаллитов NiO , MoO_3 в A°

%	$\text{MoO}_3/\text{аэросил}$	$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (I)	NiO/SiO_2 (II)
5	—	2010	—
10	520	1490	310
20	530	—	470
30	590	900	700
40	580	—	—

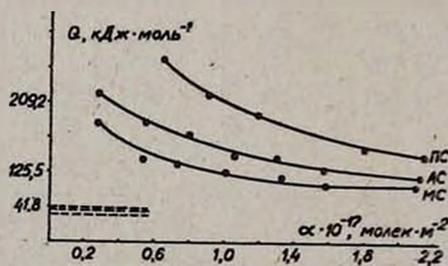


Рис. 3. Зависимость $Q_{ад}$ ПС, АС и МС от степени заполнения поверхности NiO/SiO_2 .

Характер поверхности аэросила отличается от поверхности SiO_2 , и на ней образование кристаллитов, по-видимому, происходит по всей поверхности, вследствие чего размеры кристаллитов получаются меньше, чем на SiO_2 . Увеличение дисперсности активной фазы в $\text{MoO}_3/\text{аэросил}$ катализаторе приводит к увеличению числа активных центров ад-

-сорбции (ионы молибдена), следствием чего является увеличение $Q_{a,x}$ воды и МС на поверхности $\text{MoO}_3/\text{аэросил}$. На основании данного предположения можно объяснить увеличение $Q_{a,x}$ МС на поверхности $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (I) с увеличением концентрации MoO_3 .

Сопоставляя данные рентгеновского анализа нанесенных Mo-, Ni-силикагелевых катализаторов с данными калориметрических измерений адсорбции воды, МС, ПС и АС, можно предположить, что в образовании активной фазы указанных катализаторов поверхность носителя играет важную роль.

Ni- եվ Mo-ՍիլիկաԳելԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎ ՖԱԶԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դ. Գ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Մ. Հ. ՇԱՐԱԳ, Զ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Հատուկ մաքրության սիլիկագելների հիման վրա ստացված Mo-, Ni-սիլիկագելային կատալիզատորների օրինակների վրա ցույց է տրված, որ ջրի, մեթիլային և պրոպարգիլային սպիրտների (ՄՄ և ՊՄ) ադսորբցիայի դիֆերենցիալ ջերմության վրա տարբեր ձևով է ազդում ֆազերի կոնցենտրացիան:

Բացահայտված է, որ ՄՄ ադսորբցիայի դիֆերենցիալ ջերմության աճը MoO_3 -ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց պայմանավորված է կատալիզատորի մակերեսին MoO_3 բյուրեղիկների չափերի նվազմամբ:

Ռենտգենստրուկտուրային անալիզի և կալորիմետրիական չափումների սովյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ ակտիվ ֆազերի առաջացումը և MoO_3 , և NiO բյուրեղիկների չափերը կախված են կրողի մակերեսի բնույթից:

THE STRUCTURE OF ACTIVE PHASES OF Mo-, NI-SILICAGEL CATALYSTS AND THEIR ADSORBING PROPERTIES

G. G. GRIGORIAN, M. H. SHARAF, Z. A. HAGOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The concentration of the active phases of the samplex of Mo, Ni-silicagel catalysts, which have been obtained on the basis of the hyper-pure silicagel exerts various influence on the differential adsorption heats of water, methanol and propargyl alcohol.

It has been established that with the increase of MoO_3 contents on the surface of silicagel the adsorption have also increases. This phenomenon has been associated with the decrease of MoO_3 crystallite sizes. On the basis of calorimetric and X-rays analysis data it has been established that the formation of active phases and the crystallite sizes of MoO_3 and NiO depend on nature of the surface carrier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Хим. и хим. технология. Межвуз. сб. научн. тр., Ереван, 1982, с. 84.
2. Григорян Г. Г. — Исследование адсорбции α -ацетиленовых карбинолов на окисных катализаторах методами ИК спектроскопия, калориметрии и квантовохимических расчетов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1981, 154 с.

3. Гинье А. — Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., Изд. физ.-мат. литературы, 1961.
4. Belomorytov Yu. V., Kholovavchenko K. M., Gerel S. V. — J. Catalysis, 1979, vol. 60, № 1, p. 60 (1—7).
5. Талинов Г. Ш., Воробьев Л. Н., Свинцкий Е. С., Халиков Р. Х. — V советско-японский семинар по катализу. Ташкент, 1979, Тр. с. 112—119.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 494—497 (1987 г.)

УДК 541.546.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОДИАЦЕТАТО- β -ОКСИЭТИЛ-ИМИНОДИАЦЕТАТО- И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТО-ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI) С ГАЛОГЕНИД-ИОНАМИ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

З. Ш. МГОЯН, Е. И. КАРАЖАС, А. Я. ФРИДМАН и Н. М. ДЯТЛОВА

ВНИИ «ИРЕА», Москва

Поступило 14 IV 1986

Методом спектрофотометрии установлено взаимодействие в водных растворах иминодиацетато-, β -оксиэтилиминодиацетато- и нитрилотриацетато-диоксомолибдена (VI) с галогенид-ионами и щавелевой кислотой с образованием комплексов состава $\text{MoO}_2\text{X}L$, $(\text{MoO}_2\text{X}_2)L$ и $(\text{MoO}_2\text{Y})L$, где L —анион иминодиуксусной, β -оксиэтилиминодиуксусной или нитрилотриуксусной кислоты, X —бромид- или хлорид-ион, Y —оксалат-ион. Рассчитаны константы равновесия соответствующих реакций и высказаны предположения о строении образующихся комплексов.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 6.

В работах [1, 2] показано, что в водных растворах этилендиаминтетрауксусная, нитролотриуксусная ($\text{H}_3\text{НТА}$), β -оксиэтилиминодиуксусная ($\text{H}_2\text{ОЭИДА}$) и иминодиуксусная ($\text{H}_2\text{ИДА}$) кислоты образуют с Mo^{VI} комплексы в широком диапазоне pH; установлено существование в области $\text{pH} \sim 2$ комплексов состава $(\text{MoO}_2)_2\text{ЭДТА}$, $(\text{MoO}_2)\text{НТА}^-$, $(\text{MoO}_2)\text{ОЭИДА}$ и $(\text{MoO}_2)\text{ИДА}$. В [3] описано образование разнолигандных комплексов Mo^{VI} с ЭДТА и некоторыми моно- и бидентатными лигандами. Настоящее сообщение является продолжением этих работ и посвящено изучению взаимодействия комплексов Mo^{VI} с НТА, ОЭИДА и ИДА с галогенид-ионами (Br^- , Cl^-) и щавелевой кислотой.

Экспериментальная часть и результаты

Измерения оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре СФ-26. Ионную силу, равную 1,5 моль/л, создавали перхлоратом натрия, а pH растворов поддерживали растворами хлорной кислоты и гидроксида натрия. Используемые реактивы имели квалификацию «ч.» или «х. ч.». Число поглощающих частиц в растворах определяли с применением программы TRIANG [4]. Константы равновесия