

положение об ином, чем Cr^{2+} , валентном состоянии хрома, возможно Cr^{3+} , входящем в активный центр реакции гидрирования нитробензола в анилин, то влияние вводимых в АХК промоторов KCl и Du_2O_3 может частично сводиться к ускорению достижения активных валентных состояний хрома и их качественному изменению.

Для выяснения указанных выше предположений было проведено физико-химическое исследование изученных катализаторов, которые явятся предметом следующей публикации.

Summary

Dilution by steam to get the volume correlation $\text{H}_2\text{O}:\text{reaction mixture (ethylbenzene+nitrobenzene)}=1:1$ fails to affect the activity of the promoted catalysts KCl and Du_2O_3 $\text{Cr}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ in the mutual process of forming styrol and anilin and increases their selectivity.

Литература

1. Козлов Н. С., Милорава Г. В., Скриган Е. А. Влияние добавок KCl и Du_2O_3 на активность алюмохромовых катализаторов в реакции дегидрирования этилбензола в присутствии нитробензола.— Вестн АН БССР. Сер. хим. науки, 1980, № 3, с. 35—40.
2. Dowden A. Heterogeneous Catalysis. I. Theoretical Basis.— J. Chem. Soc., 1950, N 1, p. 242.
3. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы.— М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 255.
4. Миначев Х. М., Ходаков Ю. С., Стерлигов О. Д. Исследование промотирующего действия окислов редкоземельных элементов на дегидрирующие свойства алюмохромовых катализаторов.— Нефтехимия, 1966, т. 6, № 3, с. 361—366.
5. Лебедев В. В., Одабашян Г. В., Лебедев Н. Н. О равновесии реакции дегидрирования этилбензола в стирол.— Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 80, с. 144—146.
6. Любарский Г. Д. Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов.— Успехи химии, 1958, т. 27, с. 316—352.
7. Лисовский А. Е., Алхазов Т. Г., Сафаров М. Г. Окислительное дегидрирование алкилароматических углеводородов на алюмоокисных катализаторах. II. Влияние некоторых стехиометрических и астехиометрических компонентов на процесс окислительного дегидрирования этилбензола на окиси алюминия.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1504—1508.
8. Коричук Корнелия, Чёмонтани Джеоржета, Попа Сперанда. Исследование зауглероживания некоторых катализаторов дегидрирования алкилароматических углеводородов.— Rev. roum. chim., 1972, vol. 17, N 3, p. 533—538.
9. Словецкая К. И., Прибыткова Н. А., Винникова Т. С., Рубиштейн А. М. О роли ионов двухвалентного хрома в дегидроциклизации н. гекса на алюмохромкальциевых катализаторах.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 4, с. 1074—1077.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
18.12.79

УДК 541.183.5

В. С. КОМАРОВ, Н. П. МАШЕРОВА, А. И. РАТЬКО

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ СООСЖДЕННЫХ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА

Большинство ныне применяемых катализаторов представляет собой многокомпонентные смеси, которые в процессе работы при повышенных температурах и особенно в присутствии паров воды претерпевают за-

метные структурные изменения. В связи с этим изучение закономерностей термического и гидротермального старения многокомпонентных систем с учетом их широкого использования в промышленности представляет не только научный, но и практический интерес. В связи с этим целью настоящей работы является продолжение ранее начатых исследований [1—3] по выяснению влияния гидротермального старения и термической обработки на структуру и фазовое состояние многокомпонентных систем гидроокисей. Для исследования была взята система соосажденных гидроокисей хрома и алюминия, используемая в ряде каталитических процессов [4, 5].

Совместно осажденные образцы гидроокисей алюминия и хрома готовили путем приливания 5%-ного раствора NaOH к водным 2%-ным растворам хлоридов алюминия и хрома, взятых в различных соотношениях. Полученные препараты тщательно отмывали от ионов Cl^- , высушивали при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при $120^\circ C$ в течение 2 ч. По указанной методике были синтезированы и образцы индивидуальных гидроокисей. Всего было приготовлено 6 образцов, содержащих гидроокиси хрома и алюминия в различных соотношениях.

Образцы прокачивали при $250\text{--}700^\circ C$ в течение 3 ч, а также обрабатывали в автоклаве в «парах» воды при $150\text{--}250^\circ C$ на протяжении 5 ч.

Изучение структуры синтезированных образцов проводили в вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена — Бакра по сорбции паров CCl_4 . Изменение фазового состава контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Данные рентгенофазового анализа исходных индивидуальных компонентов смеси показали (таблица), что гидроокись алюминия представляет собой кристаллическое вещество со структурой байерита, а гидроокись хрома — рентгеноаморфное вещество. Смешанные образцы, содержащие 20 и 40% гидроокиси алюминия, также рентгеноаморфны. С увеличением содержания $Al(OH)_3$ до 60% и выше на рентгенограммах появляются линии, соответствующие байериту. Величины удельной поверхности образцов изменяются в зависимости от состава соосажденных гидроокисей: вначале увеличиваются с ростом содержания гидроокиси алюминия, а затем падают, приближаясь к величине удельной поверхности индивидуальной гидроокиси алюминия (рисунок, кривая 1). Причина такого изменения $S_{уд}$ обусловлена образованием твердого раствора [6], обладающего мелкопористой структурой (таблица). Наоборот, удельная поверхность прокаленных соосажденных образцов с ростом содержания $Al(OH)_3$ непрерывно увеличивается (рисунок, кривые 2, 3). При этом абсолютная величина $S_{уд}$ с ростом температуры прокаливания падает.

Совершенно иначе изменяется сорбционная емкость образцов в зависимости от их состава. Так, например, если V_S индивидуальных гидроокисей хрома и алюминия соответственно равны $0,540$ и $0,185$ $см^3/г$, то сорбционная емкость для непрокаленных образцов, состав которых отвечает твердому раствору, составляет лишь $0,063\text{--}0,066$ и $0,070\text{--}0,098$ $см^3/г$ для образцов, прокаленных при 250 и $350^\circ C$. Такое резкое сокращение сорбционной емкости в области твердых растворов, по-видимому, обусловлено различием структур индивидуальных гидроокисей: гидроокись хрома в принятых условиях осаждения образует крупнопористый адсорбент со средним эффективным радиусом пор, равным 140 А , а гидроокись алюминия — мелкопористый с $r_{эф} = 27$ А . При этом размер частиц указанных гидроокисей, определенный электронно-микроскопическим методом и рассчитанный по формуле $D = \frac{6 \cdot 10^4}{dS}$, где d —

истинная плотность, S — удельная поверхность, из адсорбционных дан-

Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов

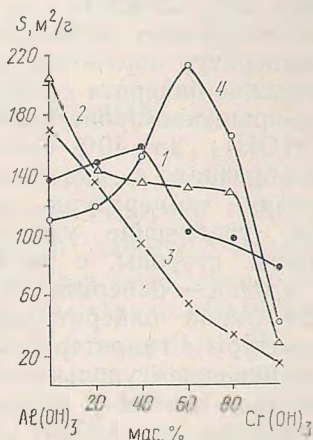
Соотношение компонентов, мас. % Al(OH) ₃ :Cr(OH) ₃	Температура, °C		V _S , см ³ /г	S, м ² /г	r _{эф} = 2V _S / S · D ₀	d, г/см ³	D ₀ , Å	Фазовый состав
	прокаливания	гидротерм. обработки						
0:100	—	—	0,540	77	140	2,59	301	аморфный
20:80	—	—	0,066	97	14	2,48	249	»
40:60	—	—	0,063	103	12	2,28	256	»
60:40	—	—	0,140	157	18	2,39	160	байерит
80:20	—	—	0,150	148	20	2,40	169	»
100:0	—	—	0,185	138	27	2,51	173	»
0:100	250	—	0,130	34	76	3,21	550	аморфный
20:80	250	—	0,090	132	14	2,51	181	»
40:60	250	—	0,070	114	12	2,32	227	»
60:40	250	—	0,165	154	21	2,56	152	»
80:20	250	—	0,180	204	18	2,61	113	бемит
100:0	250	—	0,260	216	24	2,62	106	»
0:100	350	—	0,120	23	104	—	—	Cr ₂ O ₃
20:80	350	—	0,098	129	15	—	—	»
40:60	350	—	0,085	132	13	—	—	»
60:40	350	—	0,150	136	22	—	—	»
80:20	350	—	0,170	143	24	—	—	»
100:0	350	—	0,305	203	30	—	—	бемит
0:100	500	—	0,105	19	111	4,40	718	Cr ₂ O ₃
20:80	500	—	0,120	49	49	3,83	320	»
40:60	500	—	0,140	102	27	3,08	191	»
60:40	500	—	0,225	111	41	2,76	196	аморфный
80:20	500	—	0,240	177	27	3,04	112	»
100:0	500	—	0,345	225	31	2,94	91	γ-Al ₂ O ₃
0:100	700	—	0,060	13	92	—	—	Cr ₂ O ₃
20:80	700	—	0,125	34	74	—	—	»
40:60	700	—	0,140	54	52	—	—	»
60:40	700	—	0,225	95	47	—	—	γ-Al ₂ O ₃
80:20	700	—	0,240	138	35	—	—	»
100:0	700	—	0,330	171	39	—	—	»
0:100	—	150	0,280	71	79	2,59	326	аморфный
20:80	—	150	0,120	165	15	2,57	141	»
40:60	—	150	0,120	180	13	2,31	144	»
60:40	—	150	0,140	216	13	2,22	125	байерит
80:20	—	150	0,150	175	17	2,46	140	»
100:0	—	150	0,275	188	29	2,73	116	бемит
0:100	—	200	0,700	216	65	—	—	CrOОН
20:80	—	200	0,190	316	12	—	—	аморфный
40:60	—	200	0,140	225	12	—	—	»
60:40	—	200	0,210	264	16	—	—	байерит
80:20	—	200	0,260	167	31	—	—	бемит
100:0	—	200	0,400	170	47	—	—	»
0:100	—	250	0,405	35	231	3,93	436	CrOОН
20:80	—	250	0,245	165	30	3,47	105	CrOОН
40:60	—	250	0,185	211	18	3,16	90	бемит
60:40	—	250	0,275	154	36	3,10	126	»
80:20	—	250	0,285	117	49	3,00	171	»
100:0	—	250	0,405	110	74	2,99	182	»

ных, удовлетворительно совпадает и равен для гидроокиси хрома 301 Å, а для гидроокиси алюминия — 173 Å. В связи с этим вполне естественно предположить, что уменьшение сорбционной емкости твердого раствора обусловлено своеобразным заполнением пустот в структуре Cr(OH)₃ более мелкими частицами Al(OH)₃. Максимум уплотнения структур приходится на образцы, содержащие 20 и 40% гидроокиси алюминия,

т. е. каркас которых представлен главным образом гидроокисью хрома. При содержании гидроокиси хрома менее 60% происходит постепенная перестройка структуры его каркаса, который с ростом содержания $Al(OH)_3$ сильно деформируется, переходя в структуру индивидуальной гидроокиси алюминия.

Термическая и гидротермальная обработки оказывают большое влияние на структуру и фазовый состав полученных образцов. Условия термической обработки, фазовый состав и структурные параметры индивидуальных и соосажденных гидроокисей приведены в таблице. Представленные результаты свидетельствуют о том, что термическая обработка чистой гидроокиси хрома при $350^\circ C$ и выше приводит к ее кристаллизации с образованием окиси хрома. При этом удельная поверхность Cr_2O_3 монотонно уменьшается до $13\text{ м}^2/\text{г}$ у образца, прокаленного при $700^\circ C$. Аналогично изменяется и величина сорбционной емкости.

Термическая обработка индивидуальной гидроокиси алюминия при $250\text{—}350^\circ C$ сопро-



Изменение величины удельной поверхности соосажденных образцов в зависимости от соотношения компонентов: 1 — исходные образцы, 2, 3 — прокаленные при 350 и $700^\circ C$, 4 — обработанные гидротермально при $250^\circ C$

рождается образованием бемита, который при дальнейшем повышении температуры превращается в γ -окись алюминия. В соответствии с фазовыми превращениями меняются и адсорбционно-структурные параметры гидроокиси алюминия. Удельная поверхность увеличивается от $138\text{ м}^2/\text{г}$ у исходного образца до $203\text{—}225\text{ м}^2/\text{г}$ у образцов, прокаленных при $250\text{—}500^\circ C$, и лишь при $700^\circ C$ падает до $171\text{ м}^2/\text{г}$. Сорбционный объем при этом постепенно увеличивается от $0,185$ до $0,330\text{ см}^3/\text{г}$, что, по-видимому, связано с переходом гидроокиси в бемит, а затем в $\gamma\text{-}Al_2O_3$, сопровождающимся образованием тонкой шелевидной пористости [7].

Термическая обработка смешанных образцов, содержащих 20 и 40% гидроокиси хрома и соответственно 80 и 60% гидроокиси алюминия, также вызывает разрушение кристаллической решетки байерита. При этом присутствие в системе гидроокиси хрома препятствует образованию бемита, о чем свидетельствует рентгеноаморфность образцов, прокаленных при $250\text{—}500^\circ C$. Дегидратация образцов, содержащих 80% $Al(OH)_3$ и 20% $Cr(OH)_3$, при $250^\circ C$ сопровождается увеличением удельной поверхности получаемых образцов. С повышением температуры до $700^\circ C$ удельная поверхность уменьшается, что связано с образованием $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Аналогичным образом ведет себя и образец, содержащий 60% $Al(OH)_3$ и 40% $Cr(OH)_3$. Термообработка образцов, содержащих 60 и 80% гидроокиси хрома, сопровождается образованием Cr_2O_3 , причем этот процесс начинается при $500^\circ C$, в то время как для индивидуальной гидроокиси хрома он наблюдается при $350^\circ C$.

При гидротермальной обработке исходная гидроокись алюминия дегидратируется при $150^\circ C$, превращаясь в бемит. При этом данный процесс сопровождается увеличением удельной поверхности образца и его сорбционного объема. При повышении температуры гидротермальной обработки до $200\text{—}250^\circ C$, когда образование бемита практически завершается, происходит процесс переконденсации массы мелких частиц на поверхности более крупных, приводящий к уменьшению удельной по-

верхности образца и увеличению его сорбционного объема и среднего эффективного радиуса пор.

Аналогичный характер изменения параметров структуры в гидротермальных условиях наблюдается и для гидроокиси хрома, переход которой при 200 °С в моногидроксид хрома сопровождается экстремальным изменением удельной поверхности и сорбционной емкости.

При гидротермальной обработке соосажденных образцов на фазовое состояние получаемых продуктов сильное влияние оказывает эффект взаимной защиты компонентов смеси, предотвращающей их кристаллизацию. Для образцов, содержащих 60—80% $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соответственно 40 и 20% $\text{Cr}(\text{OH})_3$, он проявляется в том, что гидроокись алюминия предотвращает образование моногидроксида хрома во всем интервале температур обработки, а аморфная гидроокись хрома затрудняет превращение байерита в бемит. Так, если при 20%-ной добавке $\text{Cr}(\text{OH})_3$ это превращение происходит при 200 °С, то при увеличении содержания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ до 40% бемит начинает образовываться лишь при 250 °С. В образцах с указанным выше соотношением компонентов при повышении температуры гидротермальной обработки до 200 °С происходит увеличение удельной поверхности, что, по-видимому, связано с одной стороны, с ростом дисперсности частиц гидроокиси хрома, а с другой — байерита. Свидетельство тому — уменьшение интенсивности линий байерита на рентгенограммах. Дальнейшее повышение температуры гидротермальной обработки до 250 °С сопровождается уменьшением удельной поверхности, связанным с растворением массы мелких частиц и переконденсацией их на поверхности более крупных, тем более, что AlOOH обладает большей растворимостью, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$. Несмотря на это, удельная поверхность смешанных образцов заметно выше удельной поверхности индивидуальных компонентов (рисунок, кривая 4).

В заключение хотелось бы отметить, что структура и фазовый состав соосажденных смесей гидроокиси алюминия и гидроокиси хрома в результате термической и гидротермальной обработок в значительной мере определяются особенностями поведения каждого из компонентов, наличием в них фазовых превращений и т. д.

Summary

An influence of thermal and hydrothermal treatment on coprecipitated aluminium and chromium hydroxides has been studied.

It is found that phase transitions of the coprecipitated samples are observed at higher temperatures and are determined by the components ratio. It is shown that changes in adsorption-structure parameters of the samples investigated are associated with their phase composition changes.

Литература

1. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Изучение структуры соосажденных гидроокисей железа и олова в зависимости от их состава и условий гидротермальной обработки.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 4, с. 22—27.

2. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Исследование структуры совместно осажденных гидроокисей $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — SnO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при их гидротермальной обработке.— ДАН БССР, 1978, т. 22, № 9, с. 817—820.

3. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Закономерности термического и гидротермального старения алюмосиликатгелей.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1979, № 3, с. 7—13.

4. Hiroo Niiyama, Kazuhisa Murata, Atsushi Ebitani, Etsuro Echigoya. The Mechanism of the Reaction of Nitrogen Oxide with Ammonia over Cr_2O_3 — Al_2O_3 and Cr_2O_3 Catalysts.— J. of Catalysis, 1977, vol. 48, N 1-3, p. 194—200.

5. Яковлев В. И., Ходаков Ю. С., Засыпкин В. В. и др. Активность алюмохромовых катализаторов в низкотемпературном гидрировании этилена.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 297—300.

6. Рубинштейн А. М., Клячко-Гурвич А. Л., Акимов В. М. Фазовый состав и текстура алюмохромовых катализаторов, приготовленных совместным осаждением.— Изв. АН СССР. ОХН, 1961, № 5, с. 780—788.

7. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов.— М.: Мир, 1973, с. 214—223.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
23.11.79

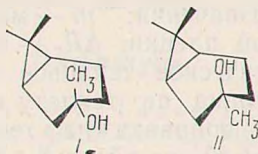
УДК 541.113+547.517

М. П. КОЗИНА, В. А. ЛУКЬЯНОВА, Г. Л. ГАЛЬЧЕНКО,
Г. В. ДЕЩИЦ, И. И. БАРДЫШЕВ

ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ α - И β -КАРАН-3-ОЛОВ

В настоящей работе продолжено термохимическое исследование соединений ряда карана, определены энтальпии сгорания (ΔH_c^0) и образования (ΔH_f^0) α - и β -каран-3-олов. Цель работы — изучение влияния полярности групп и стерических эффектов на величины ΔH_f^0 и на энергию напряжения молекулярной структуры карана. Ранее были получены ΔH_f^0 для *цис*- и *транс*-каранов [1], 2- и 3-каранов [2], α - и β -3,4-эпоксикаранов [3], рассчитаны на их основании энтальпии изомеризации (ΔH_i^0) и найдены энергии напряжения (ЭН) с использованием групповых вкладов [4]. Величины ЭН и ΔH_f^0 можно рассматривать в качестве меры стерических взаимодействий между заместителями и кольцом. В отдельных случаях величины ΔH_f^0 (при больших значениях) характеризуют степень относительной стабильности сравниваемых молекул.

Исходные образцы α -I- и β -II-каран-3-олов получили восстановлением LiAlH_4 соответствующих эпоксидов 3-карена по методике [5]



Спирт I 99,8 мол. % чистоты, 0,2% α -3,4-эпоксикарана имел $t_{пл}$ 32—33°C, d_4^{20} 0,9452 г/см³. Спирт II хроматографически чистый имел $t_{пл}$ 72,5—73,5°C, d_4^{20} 0,9474 г/см³.

Калориметрическая аппаратура и методика определений были такими же, что и ранее [6]. Тепловое значение (W) калориметра определяли по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_{11} = -6318,1$ кал/г при стандартизованных условиях сжигания; 1 кал — 4,184 Дж). Образцы веществ в виде порошков или таблеток в ампулах из териленовой пленки (толщина 20 мкм) помещали в бомбу для сжигания. Таблетки готовили на воздухе, а затем выдерживали в камере в атмосфере сухого аргона. Отбор веществ в ампулы проводили в камере. В продуктах сгорания определяли CO_2 и CO (CO не обнаружено). Массу сгоревшего вещества вычисляли по массе CO_2 (при расчете учитывали количество CO_2 , полученное от сгорания териленовой пленки; 1 г пленки давал $2,2879 \pm 0,0004$ г CO_2). Такое определение массы сгоревшего вещества позволяет исключить погрешность, обусловленную присутствием влаги в образцах. Результаты опытов приведены в таблице, в которой