

А. М. РУБИНШТЕЙН

О ДИСПЕРСНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 10 II 1939)

Различные препараты платины применяются для изучения каталитических реакций и явлений с момента возникновения учения о катализе— со времен Деви, Доберейнера и Берцелиуса. Подавляющее большинство работ по изучению катализа на платине посвящено кинетике и механизму реакций, и очень немного исследований приведено по изучению структуры и связи между ней и свойствами катализаторов.

Несмотря на немногочисленность работ последнего типа, получены весьма интересные результаты. Так, впервые Кларк ⁽¹⁾ указал на немонокотное изменение активности платиновых катализаторов с увеличением степени их дисперсности. Количественно этот результат был получен при изучении разложения H_2O_2 на ряде препаратов платины, приготовленных различными методами, Леви и Хаардт'ом ⁽²⁾; дисперсность препаратов, исследованных ими, варьировала в пределах 4.8—11.27 μ (48—112.7 \AA). Ими было найдено, что каталитическая активность возрастает с увеличением удельной поверхности сначала быстро, затем медленнее и при удельной поверхности порядка 3 000 cm^2 на 0.01 г Pt скорость реакции становится постоянной. Данков и Кочетков ⁽³⁾ приготовили препарат платины большей дисперсности—около 25 \AA , применив специальный метод приготовления; активность этого препарата, как и остальных (дисперсность 40—50 \AA), была проверена на реакции гидрирования этилена. По своим данным и экстраполированным данным Леви и Хаардта Данков и Кочетков построили кривую зависимости активности платины от степени дисперсности, имеющую острый максимум в области 40—50 \AA . Левая ветвь кривой быстро падает; нулевая активность лежит в области около 20 \AA .

При исследовании катодно-распыленных металлов Бредиг и Аллолио ⁽⁴⁾ обнаружили отсутствие активности Pt при гидрировании этилена при низких температурах, связывая это явление с расширением кристаллической решетки Pt вследствие внедрения в нее водорода. Противоположное влияние адсорбционной пленки на активность было показано Аблезовой и Рогинским ⁽⁵⁾, получившими препараты Pt, Ni и Cu испарением тренированных и нетренированных металлов в вакууме.

Тейлор, Кистяковский и Перри ⁽⁶⁾ на реакциях окисления $CO \rightarrow CO_2$ и $SO_2 \rightarrow SO_3$ и гидрирования этилена показали, что на препаратах одинаковой дисперсности результаты, получаемые для первых двух реакций, совпадают, а для последней отличаются от первых; отсюда вытекает зависимость активности от типа проводимой реакции.

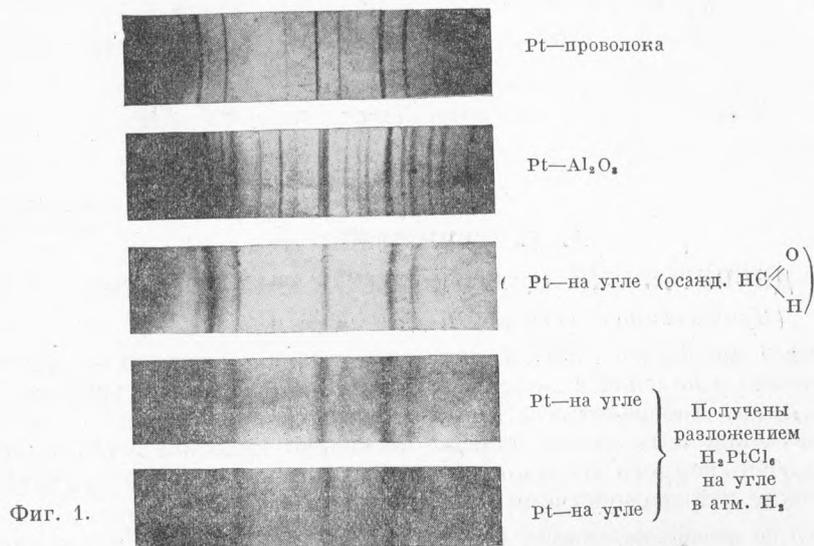
Так как для катализа в органической химии в большинстве случаев применяется платина на носителях, нам представилось целесообразным определить структуру некоторых препаратов этого типа. Изучению были подвергнуты 3 препарата платины на активном угле и один препарат платины на окиси алюминия.

Платина на окиси алюминия получена пропитыванием Al_2O_3 платинохлористоводородной кислотой, разложением ее нагреванием и восстановлением водородом ⁽⁷⁾.

Из препаратов платины, отложенной на активированном угле, один приготовлен осаждением металла формальдегидом в щелочном растворе ⁽⁷⁾,

остальные два — разложением платинохлористоводородной кислоты на угле нагреванием в атмосфере H_2 .

Первые два катализатора были испытаны на параллельной дегидрогенизации — дегидратации спирта⁽⁷⁾: оба они обладали небольшой активностью до 260° . В температурном интервале $180—260^\circ$ никель на окиси алюминия



оказался более активным, как это видно из табл. 1 (относительная активность выражена в % прореагировавшего спирта).

Таблица 1
Относительная активность никелевых и платиновых катализаторов

Т° опыта	Катализатор	Катализатор					
		Pt—C	Pt—Al ₂ O ₃	Ni—Al ₂ O ₃ № 12	Ni—Al ₂ O ₃ № 13	Ni—Al ₂ O ₃ № 14	Ni—Al ₂ O ₃ № 17
180		12.5	6.0	23.1	20.3	16.5	9.0
200		12.7	6.0	36.8	33.5	41.5	11.1
220		17.5	6.7	52.7	96.2	64.5	19.2
240		25.3	17.6	100	100	87.9	27.2
260		36.7	21.2	100	100	100	50.8
280		50.0	46.8	—	—	—	—
300		59.4	75.8	—	—	—	—

При переходе от 260° к 280° наблюдается сильное возрастание активности у обоих платиновых катализаторов, причем Pt—Al₂O₃ оказывается более активным при дальнейшем повышении температуры до 300° .

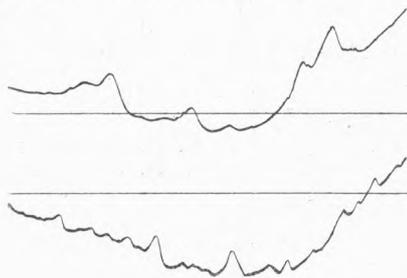
Определение структуры катализаторов произведено рентгенографически: получены дебайграммы, изображенные на фиг. 1. Съемка производилась без фильтра с железным антикатодом при 10 mA и 35 kV; экспозиции — 7—9 часов. На рентгенограмме Pt—Al₂O₃ имеются интерференционные линии обоих компонентов, а на рентгенограммах Pt—C-катализаторов — линии только платины, что видно из сравнения этих рентгенограмм с рентгенограммой Pt-проволоки. Линии углерода отсутствуют. По рентгенограммам были определены параметры элементарной ячейки кристаллической решетки и дисперсность (длина ребра кристаллика) (табл. 2).

Таблица 2

Катализатор	Параметр a	Дисперсность
Pt — Al ₂ O ₃	3.904 Å	38.6 Å
Pt — C, осажд. $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	3.900 Å	26.8 Å
Pt — C} Разл. H ₂ PtCl ₆	3.861 Å	26.8 Å
Pt — C} нагреванием	3.860 Å	27.0 Å

Величина параметра для чистой платины (гранецентрированная кубическая элементарная ячейка) по данным прецизионных измерений $a=3.905^*$. Таким образом для первых двух препаратов найдены величины, отклонения которых от данных прецизионных измерений не выходят за пределы ошибки опыта. Для платины на угле, приготовленной термическим разложением H₂PtCl₆ на угле, эти отклонения оказываются уже значительными. По всей вероятности они являются следствием особенностей восстановления (у этих катализаторов — углеродом, у предыдущих двух — водородом).

Большая активность препаратов, полученных термическим разложением, очевидно зависит от несколько аномального строения элементарной ячейки платины, так как дисперсность всех препаратов Pt одного порядка.



Фиг. 2.

Наверху—Pt на угле, внизу Pt=γAl₂O₃.

Определение дисперсности платины произведено обработкой микрофотометрических кривых, полученных с рентгенограмм на регистрирующем микрофотометре Коха и Гусса. На фиг. 2 изображены две из полученных кривых, снятые с двукратным увеличением. Из ширины линий между точками, где интенсивность равна половине максимальной (Halbwertsbreite), дисперсность рассчитывалась по методу и кривым Брилля⁽⁸⁾.

Сопоставление данных, имеющихся по вопросу о дисперсности платиновых катализаторов, показывает, что метод приготовления является одним из важнейших факторов, определяющих размеры первичных кристаллов (табл. 3). Существенное влияние на дисперсность оказывает и носитель, на что указывает практическое совпадение дисперсности препаратов платины на угле, приготовленных различными методами.

Необходимо отметить, что полученные нами данные указывают на возможность получения высокодисперсной платины при более высоких температурах, чем это было указано Данковым и Кочетковым⁽³⁾ (ср. табл. 3, № 6—7 и 9—10). В этом случае рекристаллизация несомненно задерживается очень сильно, и катализаторы на носителях оказываются достаточно устойчивыми. С другой стороны, обнаруженная нами низкая активность Pt—Al₂O₃ и Pt—C-катализаторов хорошо согласуется с общей зависимостью активности от дисперсности не смешанных платиновых катализаторов, установленной Данковым и Кочетковым, по их собственным и литературным данным: дисперсность исследованных нами препаратов, имеющих нормальное строение элементарной ячейки, лежит в зоне, близкой к нулевой активности.

Более высокая активность препаратов платины на угле, полученных термическим разложением H₂PtCl₆, обусловлена повидимому аномальным положением атомов в кристаллической решетке. На существенное влияние носителя в направлении деформации решетки указывал Томсон⁽⁹⁾ по данным, полученным им с носителями—медью, асбестом и др. Повышенная

* Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tab., II Ergzgsbd, 596.

Таблица 3

Дисперсность препаратов платины, приготовленных различными методами

№	Катализатор	Способ приготовления	Дисперсность	Автор
1	Pt—чернь Гергеуса	—	69.3 Å	Левы и Хаардт
2	Pt—чернь	Осаждена на холоду из 5% раствора H_2PtCl_6 алюминиевыми стружками	48.0 Å	
3	Pt—чернь	Осаждена при нагревании алюмином из кислого раствора H_2PtCl_6	52.8 Å	
4	Губчатая Pt	Получена разложением $(NH_4)_2PtCl_6$ при 320°	112.7 Å	
5	Губчатая Pt	Как предыдущий препарат, но повторно нагрет до 250°	90 Å	
6	Pt—чернь	По Фейлгену, но при T° ниже -5°	25—30 Å	П. Д. Данков и А. А. Кочетков
7	Pt—чернь	По Фейлгену, но при T° 0—5°	40 Å	
8	Pt— Al_2O_3	Термическое разложение H_2PtCl_6 на Al_2O_3 и восстановление H_2	38 Å	А. М. Рубинштейн
9	Pt на угле	Осаждение $HC \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ в щелочном растворе	26.8 Å	
10	Pt на угле	Термическое разложение на активном угле	27 Å (26.8 и 27 Å)	

активность катализаторов с аномальной решеткой вытекает также из физико-химических теорий катализа.

Результаты, полученные нами при определении дисперсности и активности платиновых катализаторов, подтверждают существование оптимума дисперсности и для смешанных катализаторов. Специфичность кривых, характеризующих зависимость между активностью и дисперсностью от типа катализаторов, вытекает из сопоставления кривой активности—дисперсность для платины (Данков и Кочетков, л. с.) и полученных нами при детальном изучении никель-глиноземных катализаторов изотерм активности—дисперсность для дегидрогенизации спирта⁽¹⁰⁾. В последнем случае кривые, построенные по экспериментальным данным (без экстраполяции), имеют значительно менее острый, но резко выраженный оптимум.

Лаборатория органического катализа
Института органической химии,
Академия Наук СССР.

Поступило
15 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Clark, Applied X-Rays, New York (1927); Глокер, Рентгеновские лучи и испытание материалов, 274 (1932). ² G. R. Levi. Haardt, Atti R. Accad. del Lincei Roma, [6] 3, 91—97, 215—223; Gazz. chim. Ital., 56, 424 (1926). ³ П. Д. Данков и А. А. Кочетков, ДАН, 359 (1934). ⁴ G. Vredig, R. A. Iollio, ZS. phys. Chem., 126, 41 (1927). ⁵ Р. Аблезова и С. Рогинский, ДАН, I, 487 (1935). ⁶ G. V. Taylor, G. V. Kistiakowsky, J. W. Perry, Journ. phys. Chem., 34, 799, 820 (1930). ⁷ А. М. Рубинштейн, Acta Physico-chim. URSS, 7, 101—120 (1937). ⁸ R. Brill, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde, II, 115 (1931). ⁹ Томсон, Proc. Roy. Soc., (A), 128, 649 (1926). ¹⁰ А. М. Рубинштейн, Изв. Акад. Наук СССР, сер. химич., № 4 (1938).