

Академик А. А. БАЛАНДИН и А. И. КУКИНА

ВЛИЯНИЕ ГЕНЕЗИСА НА СПЕЦИФИЧНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мы поставили перед собой задачу на примере окиси хрома проследить влияние способов приготовления на активность и избирательность действия катализаторов, пользуясь методами химической кинетики, термографии и рентгеноструктурного анализа. Как известно, окись хрома является распространенным компонентом практически важных катализаторов смешанного типа.

На основании описанных в литературе способов нами были приготовлены 7 несмешанных катализаторов из окиси хрома при тщательном соблюдении условий приготовления: № 1 — прокаливанием бихромата аммония, нанесенного на асбест (С из (1)); № 2 — восстановлением бихромата аммония и последующим осаждением гидроокиси хрома аммиаком (В из (1)); № 3 — прокаливанием бихромата аммония (А из (1)); № 4 — прокаливанием хромата хрома (2); № 6 — осаждением гидроокиси хрома едким натром из нитрата хрома (3); № 7 — осаждением гидроокиси хрома содой из нитрата хрома (3); № 9 — осаждением гидроокиси хрома аммиаком из нитрата хрома (3). Специфичность окиси хрома исследовалась в реакциях одновременной дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта по проточному методу в приборе, принятом в нашей лаборатории. Катализатора бралось по 4,5 мл, скорость проведения спирта составляла 0,2 мл/мин. Измерялась постоянная скорость выделения газа и производился анализ последнего. Во всех случаях окись хрома предварительно обрабатывалась током электролитического водорода в течение 6 час. при 400° С.

На рис. 1 полученные данные представлены графически в координатах $1/T$ — логарифм процента превращения p в направлении I — дегидрогенизации и II — дегидратации. Во всех случаях в интервале 200—550° протекает как дегидрогенизация изопропилового спирта в ацетон, так и дегидратация его в пропилен, причем везде глубина первой реакции больше, чем второй. Точки хорошо укладываются на аррениусовские прямые. Отсюда, принимая нулевой порядок реакции, что не вносит больших погрешностей, находим энергии активации ϵ_{H_2} для дегидрогенизации и ϵ_{H_2O} для дегидратации (табл. 1). Можно видеть, что способ приготовления сильно влияет на активность и на энергию активации. Эти различия в ϵ_{H_2} и ϵ_{H_2O} указывают на различия в микрорельефе поверхности и в расположении активных центров на ней в зависимости от генезиса. Такие различия проявляются не только для катализаторов предельно различных (№№ 1 и 7, 4 и 6), но и близких методов приготовления (№№ 1 и 3, 2 и 4).

Совместно с Т. В. Роде был проведен термографический анализ (4) полученных катализаторов. В (4) термограммы 1, 2, 3, 5 соответствуют катализаторам №№ 6, 7, 9, 4 и рис. 6 — катализатору № 1 настоящей статьи. Термографический анализ позволяет проследить изменения, происходящие в окиси хрома под влиянием тепловой обработки, являющейся этапом подготовки активной окиси хрома.

Термограммы передают превращения, совершающиеся в твердом теле; последние начинаются на потенциальных центрах поверхности, и поэтому термограммы позволяют также судить о микрорельефе поверхности. В зависимости от способа приготовления катализаторов дифференциальные термограммы имеют различный внешний вид.

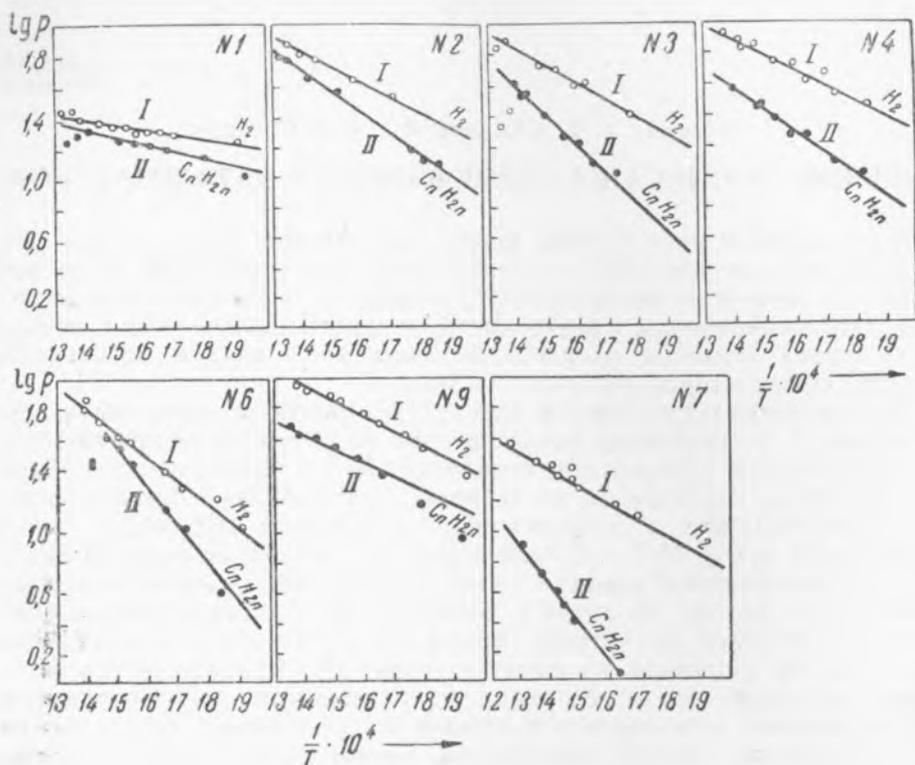


Рис. 1

Таблица 1

Энергия активации ϵ , энергетические барьеры E' и адсорбционные потенциалы q для дегидрогенизации и дегидратации над окисью хрома (в ккал/моль)

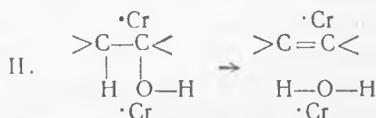
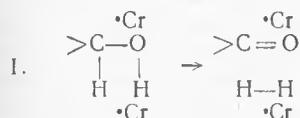
№ катализатора	ϵ_{H_2}	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	$-E'_{\text{H}_2}$	$-E'_{\text{H}_2\text{O}}$	q_{H_2}	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
1	3 000	5 300	8 000	14 200	189 000	142 000
9	4 600	6 400	12 300	17 100	184 700	139 900
4	5 400	7 600	14 400	20 300	182 600	136 700
2	5 400	9 400	14 400	25 100	182 600	131 900
3	5 300	10 500	14 200	28 000	182 800	129 000
6	7 800	16 300	20 800	43 500	176 200	113 500
7	10 000	14 800	28 000	39 500	169 000	117 500

Катализаторы, полученные методом осаждения и содержащие сорбционную и гидратную воду, под влиянием термической обработки теряют эту воду (эндотермические эффекты). Во всех случаях был отмечен экзотермический эффект (рекалесценция); катализаторы №№ 3, 4, 6 дают температурный максимум при 380—412°, № 9 — при 660°, № 7 — при 720°. Оказалось, что метод термографии может служить для контроля над способом приготовления катализатора при повторном получении последнего. Далее, на основании изученных дифференциальных термограмм катализаторов №№ 3 и 4, в которых отмечены

практически совпадающие температурные максимумы термических эффектов при 270—290° и при 390—400°, можно было ожидать проявления близких каталитических свойств, что действительно наблюдается на опыте (рис. 1). Существует параллелизм между внешним видом термограмм и каталитической активностью окиси хрома.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный совместно с Ю. П. Симановым, позволил установить, что в наших условиях окись хрома, предварительно термически обработанная до 400° и применяемая как катализатор, является кристаллической, а не аморфной, как утверждали Леzier и Воген (8). Параметры решетки отклоняются от табличных (9) не более 0,013 Å. Обработка полученных микрофотограмм показала следующее. Степень дисперсности окиси хрома, прокаленной до 400°, оказалась различной в зависимости от способа приготовления: № 9—125 Å; № 7—142 Å; № 3—219 Å; № 2—271 Å; № 4—288 Å.

В зависимости от способа приготовления исследованных образцов окиси хрома меняется и средняя амплитуда искажений решетки $\sqrt{u_x^2}$, рассчитанная из интегральной интенсивности, колеблясь от 0,43 до 0,73 Å. Между средним двухсторонним изменением параметра решетки $\sqrt{u_x^2}$ и специфичностью не было наблюено параллелизма. Это согласуется с мультиплетной теорией, заставляющей ожидать, что только увеличение параметра решетки усиливает дегидратацию (6, 7). Рассмотрим экспериментальный материал по кинетике, полученный в настоящей работе, с точки зрения мультиплетной теории (8, 9). Согласно этой теории, дегидрогенизация (I) и дегидратация (II) передаются схемами:



Энергетические барьеры этих реакций (для стадии адсорбции):

$$\text{I. } E'_{\text{H}_2} = q_{\text{H}_2} - s_{\text{H}_2}/2 + u_{\text{H}_2}/2; \quad \text{II. } E'_{\text{H}_2\text{O}} = q_{\text{H}_2\text{O}} - s_{\text{H}_2\text{O}}/2 + u_{\text{H}_2\text{O}}/2, \quad (1)$$

где величины со значком H_2 относятся к реакции I, а со значком H_2O — к реакции II. Здесь

$$\left. \begin{array}{l} -u_{\text{H}_2} = Q_{\text{C}-\text{H}} + Q_{\text{O}-\text{H}} - Q_{\text{C}=\text{O}} - Q_{\text{H}-\text{H}} = 15; \\ -u_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{C}-\text{H}} + Q_{\text{C}-\text{O}} - Q_{\text{C}-\text{C}} - Q_{\text{O}-\text{H}} = 6; \\ s_{\text{H}_2} = Q_{\text{C}-\text{H}} + Q_{\text{O}-\text{H}} + Q_{\text{C}=\text{O}} + Q_{\text{H}-\text{H}} = 379; \\ s_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{C}-\text{H}} + Q_{\text{C}-\text{O}} + Q_{\text{C}=\text{C}} + Q_{\text{O}-\text{H}} = 308; \\ q_{\text{H}_2} = Q_{\text{C}-\text{Cr}} + Q_{\text{H}-\text{Cr}} + Q_{\text{O}-\text{Cr}} + Q_{\text{H}-\text{Cr}}; \\ q_{\text{H}_2\text{O}} = 2Q_{\text{C}-\text{Cr}} + Q_{\text{O}-\text{Cr}} + Q_{\text{H}-\text{Cr}}; \end{array} \right\} \quad (2)$$

в u и s подставлены известные (10, 11) значения энергий связи Q в ккал/моль. Есть все основания считать, что найденные значения ϵ относятся к внутренней диффузионной области (12), где, как известно, ϵ вдвое меньше, чем истинные энергии активации ϵ' в кинетической области, которая нас интересует. Умножая ϵ (табл. 1) на 2 и имея в виду приближенное равенство $\epsilon' = -3/4 E$, находим энергетические барьеры E'_{H_2} и $E'_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 1). Подставляя последние в уравнения (1) и (2), находим адсорбционные потенциалы активной поверхности окиси хрома для дегидрогенизации q_{H_2} и для дегидратации $q_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 1). На основании условия максимума ($q_0 = s/2$, $E_0 = u/2$, где u — теплота реакции) и углов наклона $\pi/4$ и $-\pi/4$, вычерчиваем в масштабе

вулканообразные кривые теории (8), передающие зависимость E от q . Найденные величины q_{H_2} , E'_{H_2} , q_{H_2O} , E'_{H_2O} (табл. 1) определяют точки пересечения этих кривых с вертикальными секущими (рис. 2). Таким образом, рис. 1 работы (8) наполняется конкретным содержанием. Согласно теории, наблюдаемое одновременно возрастание E'_{H_2} и E'_{H_2O} означает, что в реакциях I и II самыми медленными являются одинаковые стадии — адсорбции (или, что менее вероятно, десорбции). Изменения q и ϵ при изменении способа приготовления зависят от различия в энергии сублимации для активных центров окиси хрома,

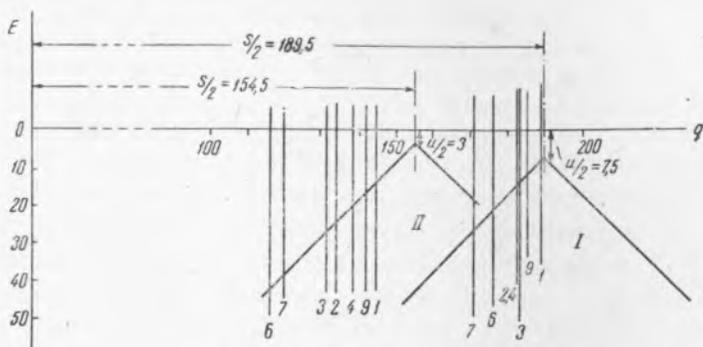


Рис. 2

т. е. от различия в числе окружающих активный центр соседних атомов (8). Из табл. 1 видно, что такое изменение q достигает для дегидрогенизации 20 ккал/моль, а для дегидратации — почти 30 ккал/моль. Чтобы быть реальными, эти величины, согласно теории, должны быть меньше энергии сублимации λ окиси хрома. Последняя величина оценивается в 140 ккал/моль из того, что для Al_2O_3 $\lambda = 142$ ккал/моль (13) (т. пл. $Cr_2O_3 = 1996^\circ$, т. пл. $Al_2O_3 = 2046^\circ$). Более того, очень вероятно, что активные центры находятся на выступающих частях поверхности (14), в таком случае у них энергия сублимации должна быть меньше $140/2 = 70$ ккал/моль — величины, характерной для гладкой поверхности окиси хрома. Величина 70 ккал/моль должна являться тогда верхним пределом изменения q . Наблюдаемые изменения адсорбционных потенциалов окиси хрома 20 и 30 ккал/моль действительно меньше, чем половина ее энергии сублимации, что находится в согласии с теорией.

Более подробные данные предполагается опубликовать в другом месте.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937). ² А. А. Баландин и Ф. Л. Козьмин, Уч. зап. МГУ, 71, 210 (1941). ³ W. Lazier and J. Vaughan, JACS, 54, 3080 (1932). ⁴ А. А. Баландин и Т. В. Роде, Сб. Методы изучения катализаторов, М., 1948, стр. 137. ⁵ А. Н. Яу, Mineral Magaz., 137 (1944). ⁶ А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 509 (1945). ⁷ А. А. Баландин и Н. П. Егорова, ДАН, 57, 255 (1947). ⁸ А. А. Баландин, ЖОХ, 16, 793 (1946). ⁹ А. А. Баландин, Юбил. сб. к 30-летию Великой Октябрьск. Революции, М., 1947, 2, стр. 637. ¹⁰ Л. Паулинг, Природа химической связи, М., 1948. ¹¹ А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 337 (1942). ¹² Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 13, 163 (1939). ¹³ D'Ans, Taschenb. f. Chemiker u. Physiker, Berlin, 1943, S. 329. ¹⁴ А. А. Баландин Г. Р. Лурье и Г. М. Марукян, ДАН, 53, 131 (1946).