

А. М. РУБИНШТЕЙН, Х. М. МИНАЧЕВ и Н. И. ШУЙКИН

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА НА НИЗКОПРОЦЕНТНОМ ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 VII 1948)

Обычно гидро- и дегидрогенизационные катализаторы на носителях (асбесте, силикагеле, активированном угле) готовятся с довольно высоким ($> 10\%$) содержанием активного компонента — металла. Данные по катализаторам с низким процентным содержанием активного компонента в литературе крайне скудны. Это и побудило нас провести изучение активности и структуры низкопроцентных препаратов платинового угля.

Представляло интерес проследить ход активности катализатора с уменьшением содержания металла и выяснить, с какими структурными изменениями (деформация решетки, дисперсность), он связан; важным представлялось также установить, в какой области концентраций наблюдается переход от кристаллической к рентгеноаморфной структуре металла на носителе.

При приготовлении серии препаратов катализаторов с прогрессивно уменьшающимся содержанием металла все условия, за исключением концентрации исходных растворов, были строго идентичными, так же как и условия определения активности этих препаратов при гидрогенизации бензола.

Рентгенографическое определение структуры катализаторов производилось по методу Дебая-Шеррера; съемка проводилась с железным антикатодом при 24 kV и 10 mA по 6 час.

Исследовательская серия препаратов характеризовалась изменением содержания металла от 4 до 0,10%. Уголь-носитель дал типичную аморфную рентгенограмму.

На рис. 1 приведена рентгенограмма этой серии и снимок стандарта — 20% катализатора, на рентгенограмме которого соотношение интенсивностей линий, близкое к нормальному для компактного металла, свидетельствует об отсутствии сильных нарушений кристаллической решетки. По ширине линий на рентгенограммах рис. 1 видно, что с уменьшением процентного содержания металла дисперсность (размер элементарных кристалликов) менялась в весьма незначительной степени*.

Сопоставление рентгенограмм катализаторов по убывающему процентному содержанию металла показывает, что интенсивности отражений ослабевают с уменьшением содержания металла и притом не одинаково для кристаллических плоскостей с различными индексами.

* Фотометрирование рентгенограмм столь низкопроцентных препаратов дало кривые, непригодные для промеров и расчетов. Приблизительно размер кристалликов можно оценить в 40—50 Å.

Это ослабление идет последовательно и заходит настолько далеко, что при некоторых концентрациях металла отдельные отражения вообще исчезают. В первую очередь исчезает отражение от плоскости hkl 222, затем последовательно 022, 113 и 002. На всех рентгенограммах отражение от плоскостей hkl 111 сохраняется, хотя при низких концентрациях оно и ослабляется в значительной степени.

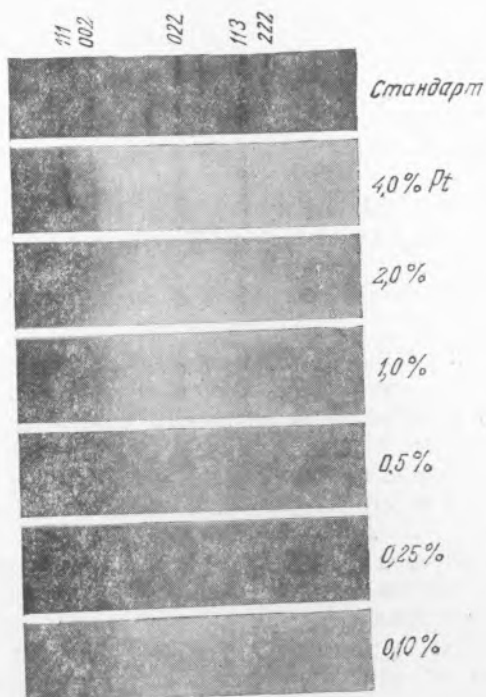


Рис. 1

Причиной ослабления и исчезновения дебаевских интерференций на рентгенограммах является быстро возрастающее с уменьшением содержания металла в катализаторах нарушение кристаллической решетки платины. Эти нарушения затрагивают в первую очередь плоскости с большими индексами в только что указанной последовательности.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие начальную активность катализаторов, содержащих до 0,1% Pt, параметр кристаллической решетки (табличная величина 3,905 Å) и условно обозначенные интенсивности отражений α -излучения серии K от плоскостей кристалла. При этом очень сильные отражения обозначены цифрой 5, сильные — 4, средние — 3, слабые — 2, очень слабые — 1; 0 указывает на отсутствие линии на рентгенограмме.

Вариации параметра решетки обусловлены отчасти трудностью промера линий с размытыми краями; отчасти же они могут быть следствием включений, например адсорбированного водорода.

Приведенные результаты показывают, что платина сохраняет кристаллическую структуру вплоть до концентраций 0,10%. При таких малых содержаниях платины это возможно только при ее локализации в порах и трещинах угля, поверхность которого таким образом покрыта металлом лишь в небольшой ее части, в противном случае структура соответствовала бы адсорбированной на угле платине, т. е. аморфной платине.

Сам по себе эффект, что при столь низкой концентрации металл на аморфном носителе сохраняет кристаллическую структуру, весьма

Т а б л и ц а 1

Содержание Pt в %	Постоян- ная крист. решетки в Å	Активность по гидроге- низации бензола в % превращения	Интенсивность отражения от плоскости				
			111	002	022	113	222
20 (стандарт)			5	4	4	5	4
4,0	3,94	100	4	3	3	3	2
2,0	3,92	100	4	3	3	2	1
1,0	3,91	100	4	3	2	2	0
0,5	3,90	88,5	4	3	2	2	0
0,25	3,92	92,5	3	2	1	1	0
0,10	3,90	88,4	3	1	0	1	0

примечателен. Однако еще более интересно сопоставление активности при гидрогенизации бензола со структурой катализаторов, которое показывает, что, несмотря на быстро увеличивающиеся дефекты кристаллов, активность подвержена сравнительно малым изменениям и имеет один порядок.

При этом резко бросается в глаза, что этому относительно устойчивому уровню активности соответствует малое изменение интенсивности интерференции 111 — октаэдрических плоскостей кристаллов, тогда как интенсивности остальных отражений или полностью исчезают, или ослабляются до едва заметных интерференций.

Отсюда непосредственно вытекает, что все плоскости, кроме плоскости 111, или не играют никакой роли, или в крайне малой степени ответственны за гидро- и дегидрогенизационный катализ.

Такое соответствие структуры и активности находится в прямом согласии с мультиплетной теорией катализа А. А. Баландина, по которой ⁽¹⁾ дегидрогенизационный и гидрогенизационный катализ протекает именно на октаэдрических плоскостях металлических кристаллов с плоской (секстетной) ориентацией циклической молекулы.

Проведенные нами опыты и определения дают прямое подтверждение рентгеноструктурным методом этого основного принципа мультиплетной теории, выведенного теоретическим путем и проверенного в многочисленных исследованиях по кинетике гидро- и дегидрогенизации, но до сих пор еще не опиравшегося на прямые структурные определения.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
8 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин, ЖРФХО, **61**, 909 (1929).