

С. С. НОВИКОВ, А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. И. ШУЙКИН

О СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

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

Платиновые катализаторы нашли в лабораторной и промышленной практике весьма широкое и разностороннее применение (1). Разработано множество методов приготовления Pt-катализаторов на носителях и без них и показано, что методы выделения металлической платины из ее солей в сильнейшей степени влияют не только на каталитическую ее активность, но и на физическую структуру контактов (2). При этом оказалось (3), что получение высокодисперсных Pt-катализаторов без носителей является довольно сложной задачей, разрешимой только в условиях проведения осаждения металла при относительно низких температурах, тогда как на носителях, подобных активированному углю, препараты Pt-катализаторов с такими же (25 Å) размерами элементарных кристалликов получаются довольно легко.

Следует отметить, кстати, что в литературе имеется указание на получение (на асбесте) еще более дисперсной платины, размеры кристаллов которой достигали 15 Å (4), однако метод, которым такие препараты были получены (28-кратной обработкой асбеста солями и последующим их разложением), вызывает сомнения в правильности этих данных. Все цитированные работы и данные характеризуют только начальное состояние платиновых катализаторов и не дают картины изменения их активности и структуры при длительной работе при повышенных температурах.

В связи с этим мы предприняли изучение этого вопроса, избрав в качестве объекта платинированный уголь, активность которого периодически определялась по реакции дегидрогенизации циклогексана при 300—302°С. Процент превращения циклогексана в бензол контролировался рефрактометрически (5).

Опыт проведен следующим образом: катализатор, нагретый до 300° (температура поддерживалась автоматическим регулятором в пределах 300—302° в течение всего опыта) в атмосфере водорода, периодически испытывался на активность при дегидрогенизации одинаковых объемов циклогексана, пропускаемого с одинаковой для всех проб объемной скоростью (0,4 л/л катализатора в час); в промежутках между определениями катализатор оставался в атмосфере водорода. Длительная (639 час.) непрерывная выдержка при 300° создавала надежные условия для стабилизации рекристаллизации. Одновременно с определением активности катализатора производился отбор пробы для определения его структуры рентгенографическим методом: проводились определения параметра решетки и размеров элементарных кристалликов.

20% катализатор был приготовлен специальным методом (6) с целью получения кристалликов, близких по своим размерам к минимальным для данного типа катализаторов, но не достигающих этого минимума. При пропитке активного угля раствором платино-хлористоводородной кислоты было обращено внимание на равномерное распределение раствора по углю для получения возможно большей однородности степени покрытия угля платиной.

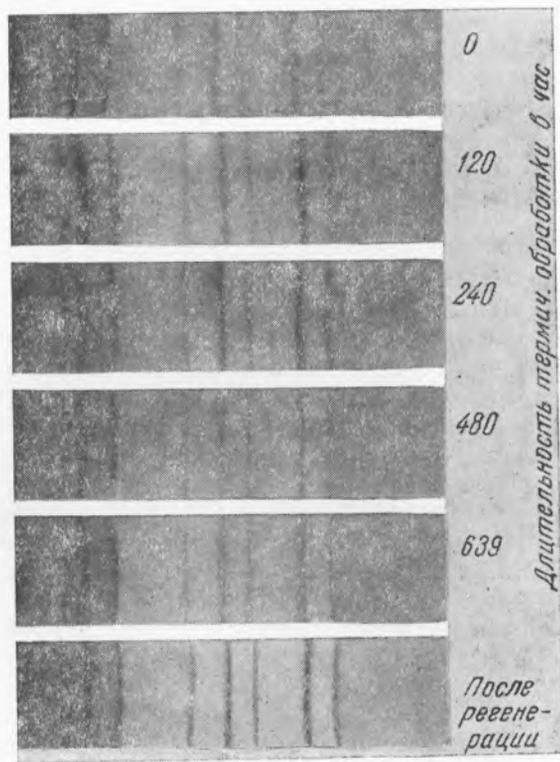


Рис. 1

На рис. 1 приведены рентгенограммы проб катализатора, по которым видно, что на всех стадиях, включая исходную, платина образовывала кристаллики на угле, а не была распылена по поверхности последнего.

Микрофотометрирование рентгенограмм на регистрирующем микрофотометре, произведенное с 6-кратным увеличением, дало кривые с отчетливыми пиками, пример которых представлен на рис. 2. Таким образом, рентгеновская съемка позволила определить как параметр решетки (a), так и дисперсность (размер элементарных микрокристалликов Pt).

Из наличия на рентгенограммах всех интерференций платины с нормальным распределением интенсивностей вытекает, что кристаллики платины в исследованных образцах были образованы в достаточной мере правильно и резко дефектная структура отсутствовала. Это подтверждает и расчет параметра кристаллической решетки, при котором получены величины, отличающиеся от табличной величины ($a = 3,905 \text{ \AA}$) в пределах ошибки определения.

Размеры элементарных кристалликов платины и активность катализатора на различных стадиях его термической обработки показаны

на рис. 3, на котором активность выражена в процентах превращения циклогексана в бензол.

Эти данные показывают, что активность катализатора сохраняется строго постоянной в течение всего периода термической обработки катализатора.

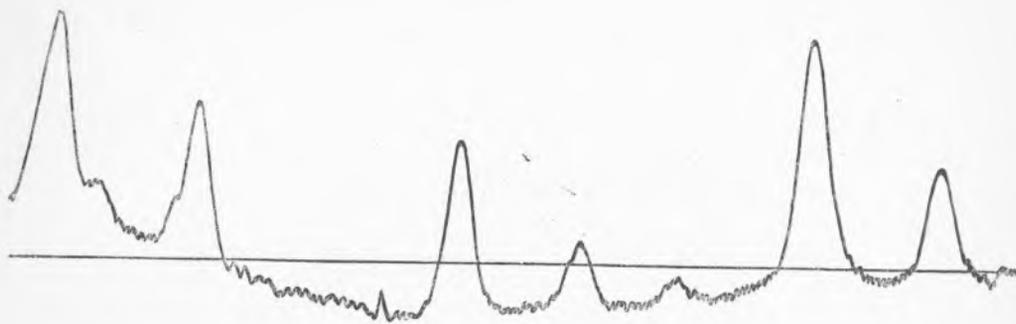


Рис. 2

Размеры элементарных кристалликов платины изменяются очень мало и главным образом в первом периоде обработки. Полагая, что точность определения размера кристалликов равна приблизительно $\pm 5 \text{ \AA}$, можно считать, что в последующие периоды обработки их размеры не меняются.

После 639 час. непрерывной обработки исследуемый катализатор был использован для длительного проведения дегидрогенизации при аналогичных температурных условиях; продолжительность опыта превышала 120 час. В связи с некоторым падением активности катализатор был подвергнут регенерации, после чего вновь приобрел первоначальную активность. Можно было предположить две причины падения активности катализатора: а) изменение степени дисперсности платины в условиях каталитической реакции и б) образование карбонидных отложений на поверхности платины. Против первой причины говорят данные, полученные в основном опыте, описанном выше. Поэтому регенерация катализатора была проведена путем выжигания карбонидной пленки и, несомненно, также части угля-носителя при температуре, значительно превышающей 300° . Определение дисперсности платины после такой обработки показало, что и в этих условиях, когда катализатор разогревался до красного каления, рекристаллизация платины практически идет в едва заметной степени. Данные, показывающие размеры кристалликов платины на различных этапах термической обработки и после регенерации, сведены в табл. 1.

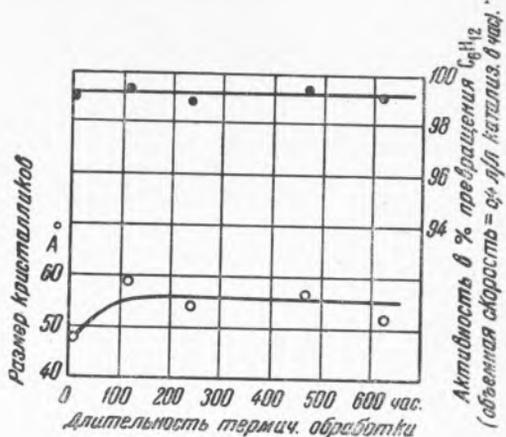


Рис. 3

Таблица 1

Регенерация

Время в час	0	120	240	480	639	—
Размер кристалликов в \AA . . .	46	59	52	57	51	54,6

Этот результат весьма показателен. Как было указано выше, дисперсная платина без носителя легко рекристаллизуется уже при низкой (порядка комнатной) температуре. Из того факта, что в наших условиях рекристаллизация не наблюдалась, следует сделать вывод, что платина распределяется не по всей поверхности угля, а локализуется в порах таким образом, что отдельные ее кристаллики оказываются полностью изолированными друг от друга углем, будучи в то же время вполне доступны для паров реагирующих веществ.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
8 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Рубинштейн, Изв. сектора платины АН СССР, **18** (1943). ² А. М. Рубинштейн, ДАН, **23**, № 1 (1939). ³ П. Д. Данков и А. А. Кочетков, ДАН, **2**, 359 (1934). ⁴ D. A. Richards, Phil Mag, (7) **16**, 778 (1933). ⁵ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО, **58**, 1309 (1926). ⁶ Н. И. Шуйкин, Докт. диссертация, 1942, Москва — Казань.